

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

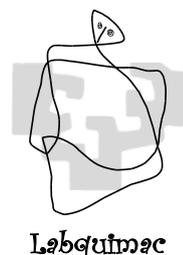
# **Estrategias para la Mejora de las Prestaciones de Materiales Compuestos**

Memoria para optar al Grado de Doctor por la Universidad del  
País Vasco (UPV/EHU) presentada por

**Cristina Monteserín Vilela**

**Leioa, Octubre 2017**





Este trabajo de investigación para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se ha realizado en colaboración entre el Centro Tecnológico IK4-TEKNIKER y el Grupo del Laboratorio de Química Macromolecular (LABQUIMAC) del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU.

Ambas entidades desean agradecer al Departamento de Desarrollo Económico e Infraestructuras del Gobierno Vasco a través del Programa ELKARTEK (proyecto ACTIMAT), al Departamento de Educación del Gobierno Vasco (Ayudas para apoyar las actividades de los grupos de investigación del sistema universitario vasco IT-718-13), así como al Programa H2020 de la Comunidad Europea (EIROS Project, nº 685842) por su financiación.

## RESUMEN

En las últimas décadas, el interés por los composites poliméricos reforzados con fibra, especialmente de carbono, ha crecido sustancialmente como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, especialmente útiles para aplicaciones exigentes y sectores de alta tecnología que requieren elevadas prestaciones de resistencia y tenacidad, así como alta rigidez y resistencia a la corrosión, con un peso mínimo. A pesar de presentar considerables ventajas sobre los materiales convencionales, también tienen algunos inconvenientes. Los compuestos reforzados con fibra generalmente presentan una pobre resistencia al impacto, una baja tenacidad a la fractura y una pobre resistencia a la delaminación, siendo esta última su modalidad de fallo en servicio más frecuente debido a su naturaleza laminar y a la fragilidad de las resinas. Es especialmente crítico el procesado de componentes de alto espesor, por lo que, además, se requiere de la comprensión del proceso de curado y de la influencia de éste sobre las propiedades del producto final.

A lo largo de esta memoria se han analizado diferentes estrategias con el fin de mejorar los problemas asociados a la fabricación de los composites con fibra de carbono. Se ha estudiado la cinética de curado de un sistema epoxi-amina y se ha propuesto un modelo fenomenológico que describe el comportamiento autocatalítico de la reacción epoxi-amina, lo que ha permitido el desarrollo de un modelo basado en un procedimiento de elementos finitos capaz de estudiar la transferencia de calor de un sistema. Se ha trabajado también en la aditivación de la matriz epoxi con óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) con el objetivo de intentar mejorar su tenacidad y, finalmente, se ha estudiado la viabilidad de la utilización de velos de nanofibras de polímeros termoplásticos como refuerzo interlaminar en los composites para evitar fallos de delaminación.

## LABURPENA

Azken hamarkadetan, zuntzez indarturiko polimeroenganako interesa, batez ere karbonoz indarturikoena, nabarmen hazi da beraien propietate termiko eta mekaniko bikainengatik. Oso erabilgarri dira exigentzia altuko aplikazioetan eta goi mailako teknologia beharrezkoa den sektoreetan; non arintasun maximoaz gain, erresistentzia, zurruntasun, irmotasun eta korrosioarekiko erresistentzia altuak beharrezkoak diren. Nahiz eta material konbentzionalekiko abantaila ugari azaldu, material berri hauek desbantailak ere badituzte. Oro har, fibraz indarturiko konpositeek, kolpeen aurkako erresistentzia baxua, arrakalen propagazioarekiko irmotasun baxua eta delaminazioarekiko erresistentzia urria azaltzen dituzte. Azken hau, material hauen hutsegite kausa ohikoena izanik, beraien izakera laminarra eta resinen hauskortasuna dela medio. Lodiera handiko materialak garatzea interesgarria denez, ezinbestekoa da ontze prozesuaren mekanismoa eta honek azken produktuaren propietateetan edukiko duen eragina ezagutzea.

Lan honetan karbono zuntzez aberastutako polimerozko konpositeen sintesian dauden arazoei aurre egiteko estrategia ezberdinak aztertu dira. Ikerketa honen barruan, epoxi-aminaz osatutako sistema baten ontze zinetika aztertu da, honen portaera autokatalitikoak erakusten duen eredu fenomenologikoa garatuz. Modelo hau elementu finitoen bidez sistemaren bero transferentzia deskribatzeko gai da. Zinetika aztertzeaz gain, epoxi matrizaren zailtasuna hobetzeko asmoz Grafeno oxidoa (GO) eta Grafeno oxido erreduzitua (rGO) egituran sartu dira. Azkenik, konposite hauen ijezketa ekiditeko, polimero termoplastikoen nanozuntzezko geruzen bidegarritasuna aztertu da, hauek errefortzu moduan erabiliz.

## **ABSTRACT**

In the last years, the interest in fiber-reinforced polymer composites, especially carbon fiber composites, has grown substantially as a result of its excellent mechanical and thermal properties. These properties make them useful for demanding applications and high technological sectors which require materials with high strength and toughness, as well as high rigidity and resistance to corrosion, with a minimum weight. However, carbon fiber based composites have also some drawbacks. They generally exhibit poor impact strength, low fracture toughness and poor delamination resistance. In fact, delamination is the most frequent failure mode of operation due to the laminar nature of composites and to the brittleness of the resins. The processing of high-thickness components is especially critical, so that an understanding of the curing process and the influence of the curing process on the properties of the final product is required.

In this study, different strategies have been analyzed in order to improve the problems associated with the manufacture of carbon fiber composites. The curing kinetics of an epoxy-amine system has been studied and a phenomenological model has been proposed describing the autocatalytic behavior of the epoxy-amine reaction. The kinetic analysis has allowed the development of a model for describing the heat transfer in a thermoset system. The model is based on a finite element process. Moreover, the modification of the epoxy matrix with graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) has also been studied in order to improve its toughness. Finally, it has been explored the viability of the use of thermoplastic nanofiber veils as interlaminar reinforcement in the composites to avoid delamination failure.



*A mis padres,  
A mi hermano,  
A Santi.*



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de todos aquellos que han estado a mi lado, de un modo u otro, durante este tiempo. Por ello, en esta memoria no puede faltar un rincón en el que expresar mi agradecimiento a todos ellos:

En primer lugar, quiero recordar a una persona que ya no está entre nosotr@s, Arrate, siempre te agradeceré la oportunidad que me brindaste en su momento para embarcarme en esta aventura.

Quisiera también agradecer a mis directores de tesis, el Dr. Jose Luis Vilas y la Dra. Miren Blanco, por la confianza depositada en mí y por su constante apoyo. Gracias Miren por implicarte desde el primer momento, por tus ideas, por tu dedicación y entrega, por esos ánimos cuando más los necesitaba y porque creo que sin tí no hubiese podido lograrlo. Gracias Jose por creer en mí, por tus consejos, por todas las cosas que he aprendido contigo y por estar siempre que lo he necesitado. El proceso no ha sido sencillo, pero os agradezco a ambos la ayuda que me habéis prestado a lo largo de estos años.

Desde luego, quiero dar las gracias a la Fundación Iñaki Goenaga por la concesión de una beca predoctoral que me permitió iniciar mi trabajo de tesis y a IK4-Tekniker por darme la posibilidad y las facilidades para poder realizar este trabajo. Tampoco me puedo olvidar de la colaboración y ayuda prestada por la División Industria y Transporte de Tecnalia, especialmente quiero agradecer a la Dra. Nieves Murillo, a Ana Pérez, a Jorge Gayoso y a Pablo Garmendia por la ayuda aportada para realizar este trabajo.

A la gente del grupo de Labquimac del Departamento de Química-Física de la UPV-EHU, gracias por acogerme. En especial quiero agradecer a Manu su ayuda con los ensayos de DMTA y en mis primeros intentos con la infusión. También me gustaría agradecer a los técnicos de los Servicios Generales de Investigación de la universidad del País Vasco (SGiker).

A tod@s mis compañeros de la unidad de Química de Superficies de Tekniker. Adrián, Estí G, Karmele, Alberto, Itziar, Nere, Marta, Vane, Iker, Eneko, Yasmína y Estí A (gracias por tu interés). En especial a vosotras, Haizea y Amaia, con quién más me he desahogado, os quiero agradecer vuestro apoyo y consejos. A tod@s, millones de gracias por hacerme sentir tan a gusto desde el primer día, por estar siempre dispuest@s a echarme una mano o, simplemente, por preguntar que tal. Al resto de compañeros de IK4-Tekniker que me han apoyado y ayudado, en especial a

Aritz R (gracias por el tiempo que has dedicado a sacarme esas fotos tan chulas en el SEM), a Virginia por la ayuda con los ensayos de flexión y a Iván por los momentos de desconexión y risas en las comidas.

No me quiero olvidar de las personas que en algún momento pasaron por Tekníker y dejaron huella, Noemí, Iraitz, Julen, Sarai y Mireia. Gracias por que aún en la distancia me habéis mostrado vuestro apoyo.

A mis amigas, Adhara, Ana, Esti, Izas y Noe, mis Perrunas. Gracias por estar siempre ahí, por vuestro apoyo moral, por estar siempre dispuestas a escucharme, por las quedadas en el pintxopote y por las risas en las cenas de los viernes. Superando etapas, pero siempre juntas.

Gracias a mis amigos, quienes hacen que los problemas sean más llevaderos y las alegrías más intensas, por hacerme pasar tan buenos momentos durante estos años y especialmente a mis chicas de Laredo, Andrea, Ari, Alba, Olaia, Amaia, Vane, Diana, Alia, Nere y Mari. Gracias por hacerme desconectar cuando más me hacía falta. Y como no todo es estudiar, ¡ahora toca celebrarlo!

A toda mi familia, gracias por vuestro cariño y por estar siempre en los momentos importantes. Quiero hacer especial mención a mi prima Inma porque es como una hermana mayor (gracias por aguantar mis lloros durante la tesis) y a mi prima Sandra por ser mi confidente. Le quiero dedicar especialmente esta tesis a mi abuela Raquel.

Santi, gracias por todo, por tu cariño, tu apoyo, tu paciencia y por aguantarme cuando ni yo misma lo hago. Aquí se cierra una etapa y empezaremos otra, pero espero que siempre juntos. Te quiero.

Por último, quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a las personas más importantes de mi vida, a mis padres, cuyo esfuerzo y sacrificio han hecho posible que yo haya llegado hasta aquí. A ellos y a mi hermano, gracias por vuestro incondicional cariño, dedicación y apoyo. Os quiero hasta el infinito.

“Cuando la gratitud es tan absoluta las palabras sobran”.

*“Un poco más de persistencia,  
un poco más de esfuerzo,  
y lo que parecía irremediablemente un fracaso  
puede convertirse en un éxito glorioso”  
Elbert Hubbard*



# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1.1. Materiales compuestos</b>	3
<b>1.2. Materiales compuestos de matriz polimérica</b>	5
1.2.1. Matrices poliméricas	6
1.2.1.1. Resinas epoxi	7
1.2.2. Agentes de curado	11
1.2.3. Refuerzos	15
1.2.3.1. Fibra de carbono	16
1.2.4. Aditivos	19
<b>1.3. Problemáticas de los composites</b>	21
1.3.1. Generación de tensiones residuales en pieza gruesa	21
1.3.2. Resistencia a la fractura	23
1.3.3. Resistencia a la delaminación	25
<b>1.4. Motivación y contextualización</b>	26
<b>1.5. Objetivos y plan de trabajo</b>	29
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	31
<b>2.1. Técnicas de caracterización</b>	33
2.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	33
2.1.2. Análisis dinámico-mecánico (DMTA)	34
2.1.3. Termogravimetría (TGA)	35
2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	36
2.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
2.1.6. Difracción de rayos X (XRD)	39
2.1.7. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	40
2.1.8. Espectroscopía Raman	42
2.1.9. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)	43
2.1.10. Ensayos de flexión	45
2.1.11. Ensayos de fractura	47
2.1.11.1. Fractura Modo I	47
2.1.11.2. Fractura Modo II	49

2.1.12. Ensayos frente al fuego en cono calorimétrico	51
2.1.13. Ensayos antibacteria	52
<b>2.2. Técnicas de preparación de materiales</b>	<b>53</b>
2.2.1. Proceso de infusión	53
2.2.2. Electrohilado	56
<b>3. CONTROL DE LA GENERACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES EN LOS MATERIALES</b>	<b>63</b>
<b>3.1. Introducción</b>	<b>65</b>
<b>3.2. Parte experimental</b>	<b>68</b>
3.2.1. Materiales	68
3.2.2. Preparación de muestra	68
3.2.3. Técnicas de caracterización	70
<b>3.3. Resultados y discusión</b>	<b>72</b>
3.3.1. Análisis cinético	72
3.3.2. Desarrollo del modelo cinético	77
3.3.3. Modelo de elementos finitos	84
<b>3.4. Conclusiones</b>	<b>96</b>
<b>4. MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA RESINA MEDIANTE INCLUSIÓN DE GRAFENO</b>	<b>99</b>
<b>4.1. Introducción</b>	<b>101</b>
<b>4.2. Parte experimental</b>	<b>109</b>
4.2.1. Materiales	109
4.2.2. Preparación de muestra	109
4.2.2.1. Preparación de GO y rGO	109
4.2.2.2. Preparación de mezclas epoxi - GO y rGO	110
4.2.3. Técnicas de caracterización	112
<b>4.3. Resultados y discusión</b>	<b>115</b>
4.3.1. Caracterización de los grafenos	115
4.3.2. Caracterización de los compuestos epoxi basados en GO y rGO	126
<b>4.4. Conclusiones</b>	<b>151</b>
<b>5. MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPOSITES MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE VELOS FUNCIONALES</b>	<b>155</b>
<b>5.1. Introducción</b>	<b>157</b>
<b>5.2. Parte experimental</b>	<b>164</b>
5.2.1. Materiales	164

5.2.2. Preparación de muestra	165
5.2.2.1. <i>Preparación de los velos de PA6</i>	165
5.2.2.2. <i>Preparación de los velos de PA6 modificados con TiO<sub>2</sub></i>	167
5.2.2.3. <i>Preparación de los composites</i>	170
5.2.3. Técnicas de caracterización	171
<b>5.3. Resultados y Discusión</b>	175
5.3.1. Caracterización de los velos de PA6	175
5.3.1.1. <i>Caracterización de los velos de PA6 no funcionalizados</i>	175
5.3.1.2. <i>Caracterización de los velos de PA6 funcionalizados con 25 % TiO<sub>2</sub></i>	181
5.3.2. Caracterización composites	187
5.3.2.1. <i>Caracterización composites con velo de PA6 no modificado</i>	187
5.3.2.2. <i>Caracterización composites con velo de PA6 modificado con 25 % TiO<sub>2</sub></i>	209
<b>5.4. Conclusiones</b>	228
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES</b>	231
<b>ANEXO I</b>	237



# Capítulo 1

---

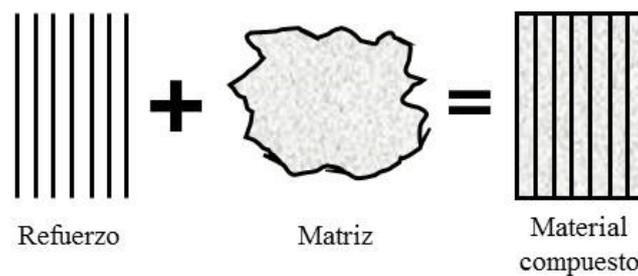
## Introducción



## 1.1. MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos o composites están constituidos por la combinación de dos o más materiales de diferente naturaleza y que son inmiscibles entre sí. El objetivo de esta combinación es lograr que las propiedades del compuesto sean diferentes, en general superiores, a las que poseen los materiales de partida de forma individual.

Un material compuesto es, por tanto, un sistema multifásico. En general, se habla de dos fases químicamente diferentes, la matriz y el refuerzo, a los que se pueden sumar aditivos como componentes minoritarios para mejorar alguna propiedad específica o reducir el coste (Figura 1.1). Su naturaleza permite, en muchos casos, generar una anisotropía macroscópica y microscópica con el objetivo de optimizar el comportamiento y propiedades del material en unas determinadas direcciones, según sea conveniente en cada caso<sup>1,2</sup>.



**Figura 1.1. Configuración básica de un material compuesto.**

La matriz es la fase continua del material; mantiene el refuerzo unido y lo protege de agresiones exteriores. Es la encargada de transferir la sollicitación mecánica aplicada a la intercara y suele tener un papel relevante en el comportamiento a fractura y ante esfuerzos de compresión y de cizalla. En materiales con direcciones preferentes, sus propiedades mecánicas condicionan las propiedades mecánicas de aquellas direcciones no preferentes. Suele ser responsable de las propiedades químicas y funcionales del material y, frecuentemente, determina la temperatura de trabajo del material compuesto. Se utilizan como matrices tanto metales como polímeros o cerámicas, dando así lugar a tres grandes familias de materiales compuestos en función de la naturaleza de la matriz.

<sup>1</sup> K.K. Chawla, *Composite materials: Science and Engineering*, ed. Springer, (2<sup>nd</sup> edition) (1998).

<sup>2</sup> D. Hull, T.W. Cline, *An introduction to composite materials*. Cambridge Solid State Science Series. ed. Cambridge University Press (1996).

El refuerzo es la fase dispersa del material, su misión principal es mejorar o complementar las propiedades de la matriz en determinadas direcciones prefijadas o de forma aleatoria. Al igual que en el caso de la matriz, su naturaleza puede ser metálica, cerámica o polimérica. Los refuerzos se suelen clasificar en función de su geometría en partículas, monofilamentos, fibra corta y fibra larga. Destacan, por sus propiedades mecánicas, las fibras cerámicas (fibras de vidrio, carbono, boro, carburo de silicio, alúmina, nitruros...) y las fibras poliméricas (fibras de aramida, polietileno...). En el seno de un material compuesto, pueden coexistir diferentes tipos de refuerzos que aporten distintas características al material final.

La superficie de conexión entre matriz y refuerzo se denomina interfaz y debe garantizar la unión entre los constituyentes del material. La superficie de la interfaz es buena cuando el refuerzo está fuertemente unido a la matriz. Cuando el material está reforzado con fibras, el papel de la interfaz es todavía más importante, ya que de la unión entre los constituyentes dependerán las propiedades mecánicas del compuesto. Si la unión es buena, la carga aplicada sobre el material compuesto se transmitirá desde la matriz hacia los refuerzos. Si la unión es deficiente, las fibras no cumplirán el papel de refuerzo y tendrán tendencia a salir de la matriz.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen, por tanto, de una serie de factores:

- Propiedades de la matriz y del refuerzo
- Contenido de refuerzo
- Orientación del refuerzo
- Método de fabricación del material compuesto

Los materiales compuestos se pueden diseñar para satisfacer las necesidades de la industria aeroespacial, automotriz, electrónica, construcción, generación de energía o biomédica, entre otras. El uso de este tipo de materiales ha crecido notablemente en las últimas décadas dado que tienen el potencial de reemplazar a materiales convencionales, tales como el acero y el aluminio, debido a que son más ligeros y resistentes, (Figura 1.2). Como resultado, estos materiales constituyen actualmente la mayor parte de los materiales ingenieriles.

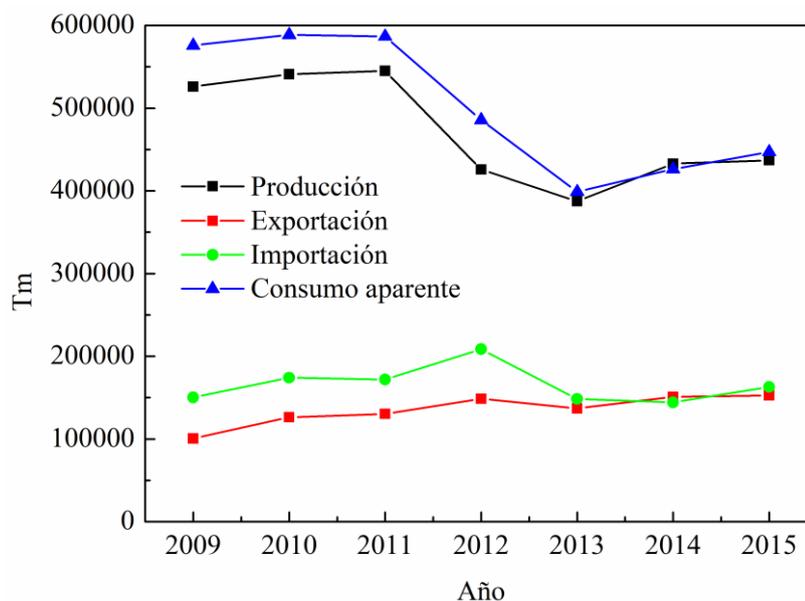


Figura 1.2. Consumo aparente de plásticos termoestables.

## 1.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

La familia de materiales compuestos más empleada actualmente es la que está formada por una matriz polimérica (principalmente resinas de poliéster, viniléster o epoxi) y unos refuerzos en forma de fibras de diferente naturaleza (vidrio, carbono o aramida). Este tipo de compuestos se distinguen principalmente por su resistencia química frente a los agentes externos, bajo peso, alta resistencia mecánica, rigidez, resistencia a altas temperaturas y a la corrosión y presenta un buen comportamiento a fatiga. Además, tienen la capacidad de absorber mejor el ruido y las vibraciones y se comportan mejor a fatiga.

En consecuencia, este tipo de materiales compuestos está creciendo en importancia en sectores industriales tales como automoción o eólico, entre otros. De forma general, se puede afirmar que los materiales compuestos de matriz polimérica son capaces de competir y superar a los metales y cerámicas en numerosas aplicaciones de ingeniería gracias a sus propiedades específicas y a la posibilidad de realizar diseños a medida de la aplicación.

### **1.2.1. Matrices poliméricas**

Las matrices poliméricas se dividen fundamentalmente en termoestables y termoplásticas y se diferencian por su estructura química.

Las matrices termoplásticas, son compuestos poliméricos formados por macromoléculas de elevado peso molecular, donde la unión entre monómeros se realiza mediante enlaces covalentes y las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas pueden ser de naturaleza muy diversa, como fuerzas intermoleculares débiles tipo London, interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno. Gracias a esto, mediante el aporte de una fuente térmica se puede llegar a fundir o plastificar fácilmente el polímero. Entre las matrices termoplásticas podemos destacar el polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), policarbonato (PC) y policloruro de vinilo (PVC), entre otras.

Las matrices termoestables se caracterizan por tener un comportamiento irreversible al pasar de un estado líquido-viscoso a un estado sólido en el momento del curado<sup>3,4</sup>. Se obtienen mediante procesos de reticulación a partir de otros polímeros de menores pesos moleculares y/o monómeros en forma de resinas líquidas, obteniéndose una estructura de red tridimensional unida mediante enlaces de tipo covalente. En función del tipo de resina, la reacción de reticulación se inicia mediante diferentes procesos catalíticos. La mayoría de las resinas presentan una reacción de polimerización exotérmica, el calor generado aumenta la cinética de la reacción, hecho que es utilizado para la reducción de tiempos en los ciclos de fabricación. Además, suelen presentar bajas viscosidades, lo cual permite realizar una excelente impregnación de la fibra de refuerzo de forma rápida durante los procesos de fabricación<sup>5</sup>.

Las matrices termoestables, una vez obtenida la red tridimensional, no pueden volver a la situación inicial con un nuevo aporte de calor. Las fuerzas de unión entre las macromoléculas son tan fuertes como las fuerzas del enlace de unión de los átomos que constituyen las mismas. Los polímeros termoestables, por lo tanto, a diferencia de los

---

<sup>3</sup> R.M. Wang, S.R. Zheng, Y.P. Zheng, "Introduction to polymer matrix composites," *Polymer matrix composites and technology*, ed. Woodhead Publishing (2011).

<sup>4</sup> V. Fiore, A. Valenza, "Epoxy resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites," in *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*, ed. J. Bai, (2013).

<sup>5</sup> E.J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design*, ed. CRC Press (2010).

termoplásticos, no pueden ser fundidos y reprocesados cíclicamente mediante aporte de calor ya que un incremento de temperatura capaz de romper el enlace entre las macromoléculas rompe también la unión entre los átomos y consecuentemente el compuesto comienza a degradarse sin llegar a fundir. Esto hace difícil su reciclaje, ya que no se pueden reprocesar, pero suele permitir su uso en aplicaciones donde se puedan alcanzar altas temperaturas durante la vida útil del composite.

Entre las resinas termoestables más habituales se encuentran las resinas de poliéster y las resinas epoxi. Estas últimas se emplean para la obtención de compuestos de alto rendimiento estructural, debido a que poseen excelentes propiedades mecánicas y son resistentes a la corrosión<sup>4,6,7</sup>. Estas propiedades hacen que en la industria aeronáutica se utilicen para la fabricación de paneles o laminados de fuselajes de aviones<sup>8</sup>. Por contra, la naturaleza frágil de las resinas epoxi las hace susceptibles de sufrir delaminaciones en eventos de impacto<sup>9</sup>.

#### *1.2.1.1. Resinas epoxi*

La familia de las resinas epoxi representa uno de los grupos de resinas termoestables de mayores prestaciones actualmente. Normalmente, las resinas epoxi superan a la mayoría de las resinas si nos referimos a sus propiedades mecánicas y a la resistencia a la degradación medioambiental, lo que motiva su uso muy extendido en la industria aeronáutica. Además, sus elevadas propiedades de adherencia a todo tipo de matrices y refuerzos y resistencia al ataque del agua hacen que estas resinas sean ampliamente utilizadas en la construcción de embarcaciones. Normalmente se emplean para la construcción de barcos de altas prestaciones o en aplicaciones secundarias para proteger superficialmente el casco, o para reemplazar a resinas de poliéster o gel coats

---

<sup>6</sup> W. Brostow, S.H. Goodman, J. Wahrmund, "Epoxyes," in *Handbook of Thermoset Plastics* (Third Edition), ed. H. Dodiuk, S. H. Goodman, 191-252 (2014).

<sup>7</sup> J.K. Fink, "Epoxy resins," in *Reactive Polymers Fundamentals and Applications* (Second Edition), J. ed. K. Fink (2013).

<sup>8</sup> C. Soutis. "Introduction: Engineering requirements for aerospace composite materials," *Polymer Composites in the Aerospace Industry*, ed. P.E. Irving (2015).

<sup>9</sup> M.M. Rahman, M. Hosur, K. Hsiao, L. Wallace, S. Jeelani, "Low velocity impact properties of carbon nanofibers integrated carbon fiber/epoxy hybrid composites manufactured by OOA-VBO process," *Composite Structures*, 120, 32-40 (2015).

degradados por el ataque del agua. En la Figura 1.3 se observa el consumo aparente de resinas epoxi durante los últimos años.

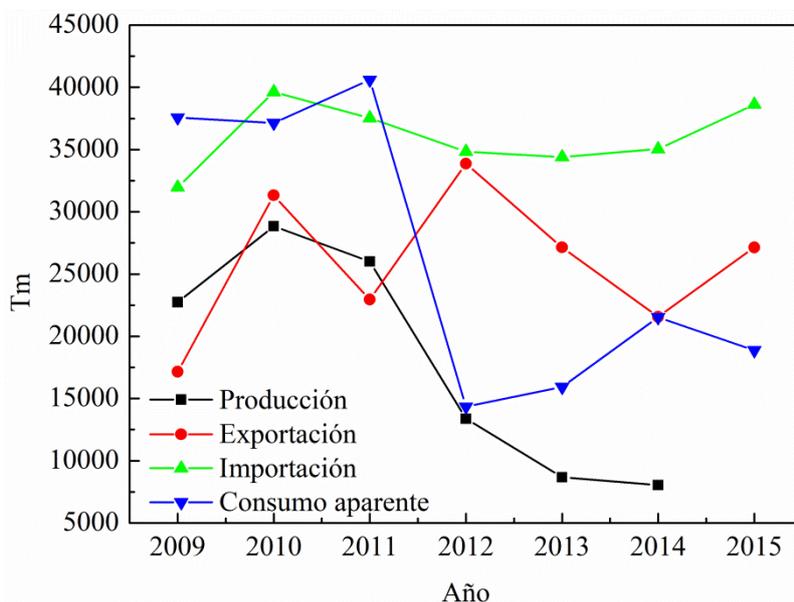


Figura 1.3. Consumo aparente de resinas epoxi.

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos que proceden de la química del petróleo. Por sí solos, son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable, pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes<sup>6</sup> y con elevadas prestaciones mecánicas.

El término epoxi se refiere tanto a los monómeros reactivos, que poseen uno o varios grupos epoxi, como a la matriz epoxi final. Este grupo, también conocido como anillo oxirano, consiste en un átomo de oxígeno unido a dos de carbono que están a su vez unidos entre sí (Figura 1.4). Está presente en el prepolímero en estado líquido más o menos viscoso, o también en forma sólida. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula.

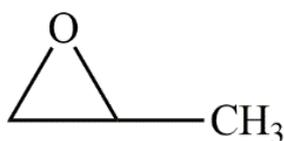


Figura 1.4. Anillo epoxi

El anillo epoxi es el lugar por donde se produce la reacción de entrecruzamiento, lo que conlleva la apertura del anillo y posterior unión de nuevas cadenas en el punto de rotura. El anillo epoxi, además, es el responsable de la buena adherencia de las resinas epoxi a la fibra reforzante o a otros materiales.

Normalmente, se identifican por un color ámbar o marrón característico, son muy fáciles de curar en un rango de temperaturas que oscila de 5 a 150 °C, dependiente del agente de curado (endurecedor). Una de las principales propiedades de las resinas epoxi es su baja contracción durante el curado, lo que minimiza las tensiones internas. Además de las excelentes propiedades mecánicas y de adherencia, estas propiedades se ven reforzadas por sus altas prestaciones como aislantes eléctricos y buena resistencia química, especialmente a los álcalis.

Están formados por una estructura molecular larga. La ausencia de grupos tipo éster implica que las resinas epoxi tienen una especial resistencia al agua. Las resinas epoxi también contienen dos grupos aromáticos (en forma de anillo), en el centro de la cadena, que son capaces de absorber las tensiones mecánicas y los cambios de temperatura, de mejor forma que los grupos lineales. Por este motivo, las resinas epoxi presentan muy buena rigidez, dureza y resistencia térmica.

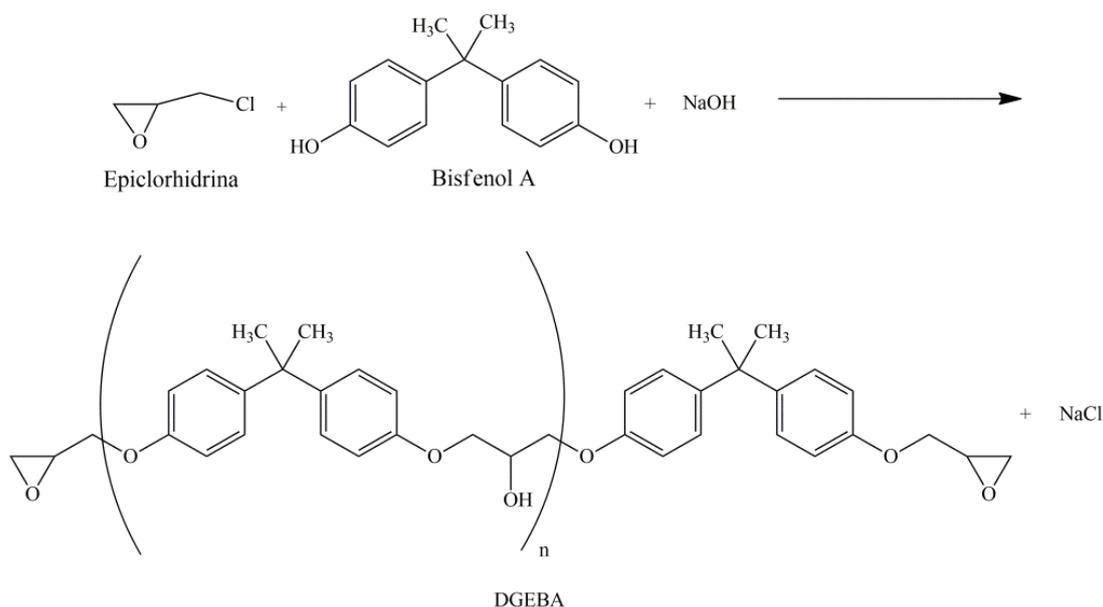
La mayoría de las resinas epoxi se fabrican a partir de las cuatro estructuras químicas fundamentales que se indican a continuación:

- Dianilina tetraglicil metileno (TGMDA)
- Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)
- Fenolformaldehido epoxi Novolaca
- Bisfenol F

Pero son las resinas basadas en bisfenol A las que suponen el 95% de la producción total de resinas epoxi. Estas resinas van desde líquidos de viscosidad media hasta sólidos con alto punto de fusión, y se preparan por reacción entre la epíclorhidrina y el Bisfenol A.

Las diferentes resinas epoxi basadas en Bisfenol A se fabrican variando la proporción de estos dos reactivos<sup>10</sup>, en medio alcalino y a temperatura moderadamente elevada. Con un exceso de epíclorhidrina el producto obtenido es prácticamente monómero puro, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), mientras que, a medida que se disminuye la proporción de epíclorhidrina, aumenta el peso molecular de la resina.

La reacción de condensación entre el bisfenol A y la epíclorhidrina transcurre a través de una serie de etapas, obteniéndose finalmente di-epóxidos de mayor o menor peso molecular, desde los líquidos a temperatura ambiente hasta los sólidos difícilmente procesables, en función del valor de n (Figura 1.5).



**Figura 1.5. Reacción para la obtención de la resina DGEBA.**

Las propiedades mecánicas de las resinas epoxi son superiores cuando aumenta el valor de n aunque, lógicamente, se ve dificultado su procesado desde el punto de vista industrial para su moldeo y conformación en piezas. Por este motivo es necesario, en la mayoría de los casos, llegar a un compromiso entre procesabilidad y propiedades para cada aplicación y procesos de transformación específicos.

<sup>10</sup> H.Q. Pham, M.J. Marks, "Epoxy Resins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 13, 155-244 (2007).

### 1.2.2. Agentes de curado

Los endurecedores son sustancias encargadas de transformar la resina epoxi líquida en un sólido termoestable, infusible y tenaz. La mayor parte de estas sustancias reaccionan abriendo el anillo epoxídico, y quedan formando parte de la resina una vez curada, dando lugar a enlaces químicos entre las diferentes cadenas macromoleculares. Otros causan la autopolimerización de la resina epoxi a través de los grupos epoxídicos e hidroxílicos. Estas reacciones pueden ocurrir a temperatura ambiente con algunos agentes de curado, o producirse a elevadas temperaturas con otros. Las posibilidades de elección de agentes de curado o endurecedores para las resinas epoxi es muy amplia.

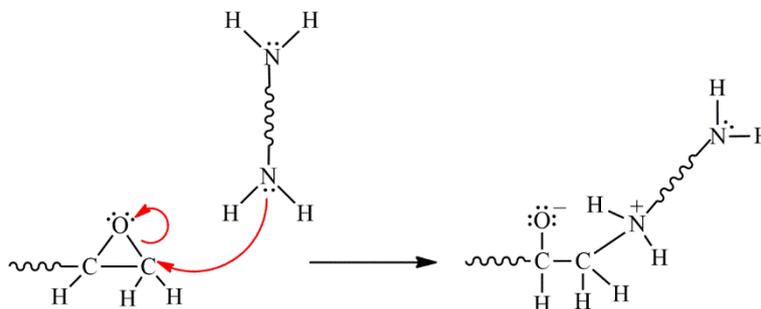
Las propiedades del polímero entrecruzado dependen, en gran medida, del sistema de curado utilizado. El grupo epoxi es altamente reactivo tanto hacia especies nucleófilas como electrófilas debido a la tensión asociada con su geometría, por lo que es receptivo a un amplio rango de agentes reactivos pudiendo polimerizar mediante reacciones tanto en etapas como en cadena, dando lugar a estructuras poliméricas tridimensionales.

La reactividad del grupo epoxi varía dependiendo de su localización en la cadena macromolecular. Pueden ser grupos epoxi internos, externos o estar situados en un anillo. Los grupos epoxi terminales, también tienen diferente reactividad dependiendo de si están situados en un glicidil éter, en un glicidil éster o en una glicidil amina.

Aminas polifuncionales, anhídridos orgánicos, ácidos policarboxílicos, amidas, resinas fenolformaldehído y amino-formaldehído son habitualmente empleados como agentes de curado o endurecedores, aunque son las aminas los más comunes para las resinas epoxi, y por ello son los que se han utilizado en el presente trabajo. Estas se usan generalmente en cantidades estequiométricas con la resina epoxi y, normalmente, requieren de calor para comenzar el curado.

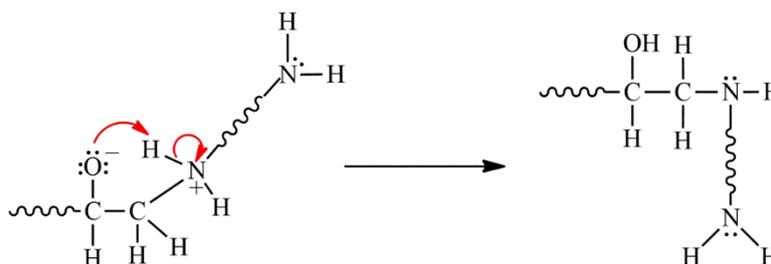
La reacción de curado de las resinas epoxídicas con diaminas se produce de la siguiente forma: los grupos amina poseen pares de electrones desapareados que se acercan a los anillos epoxídicos, donde el oxígeno por ser electronegativo, tiende a atraer hacia sí los electrones que comparte con los átomos de carbono. De esta forma, es relativamente fácil para los grupos amina compartir su par de electrones desapareados con el átomo de carbono al final de la cadena, generándose, como resultado, una carga negativa en el

átomo de oxígeno y una carga positiva en el de nitrógeno, de acuerdo con el siguiente esquema:

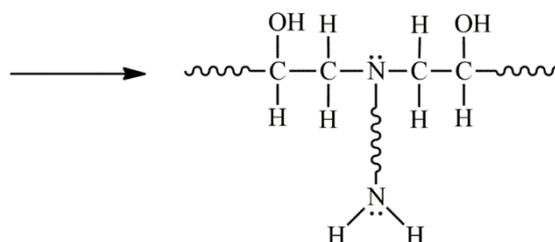


Como puede apreciarse el carbono abandona los electrones que compartía con el oxígeno, rompiéndose el enlace entre ambos y formándose un nuevo enlace entre el carbono y el nitrógeno amínico.

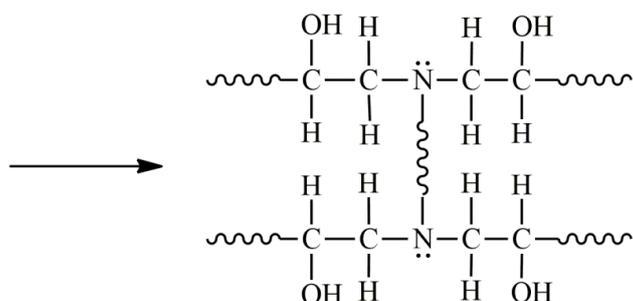
De nuevo tenemos un átomo de oxígeno con tres pares de electrones no compartidos, y susceptibles por lo tanto, de compartir con algún átomo como el de hidrógeno que está unido al átomo de nitrógeno cargado positivamente, produciéndose el ataque de acuerdo al siguiente esquema:



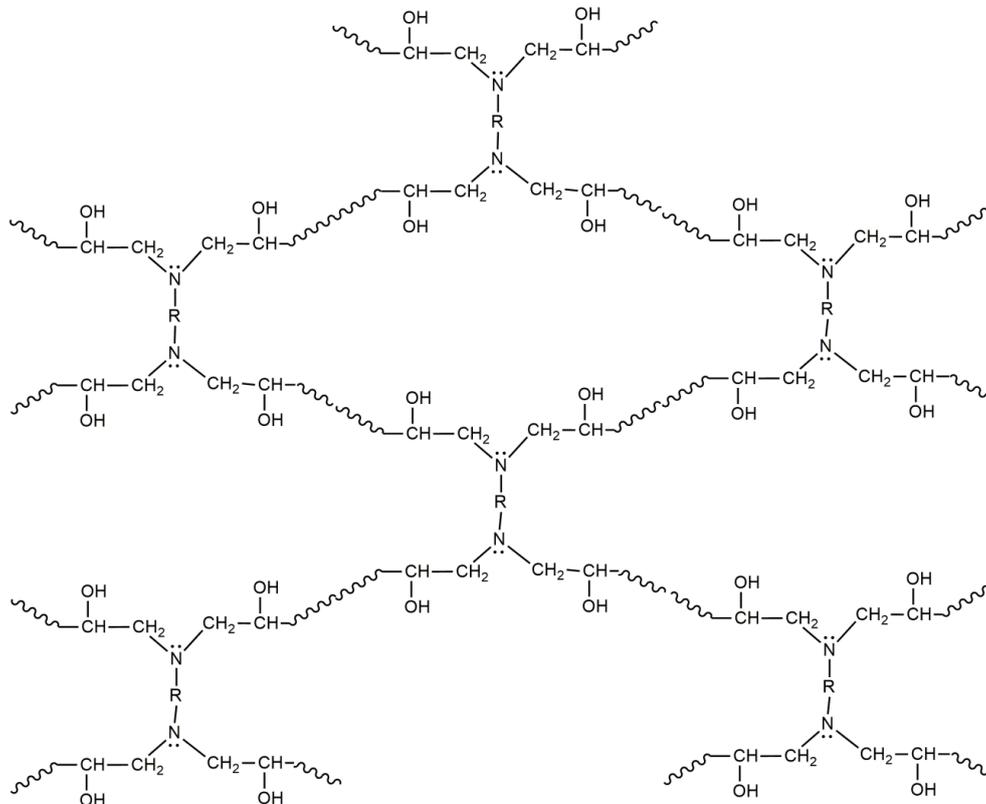
Cuando se produce el ataque, se forma un enlace entre el oxígeno y el hidrógeno, que deja sus electrones, los cuales compensan la carga positiva del átomo de nitrógeno, quedando éste neutro. Por su parte, el oxígeno ha ganado un protón pasando a formar un grupo alcohol. El grupo amina sigue teniendo un hidrógeno que es susceptible de reaccionar con otro grupo epoxi de la misma manera.



De este modo, cuantos más hidrógenos tenga un grupo amina, más número de grupos epoxídicos podrán reaccionar con él. En el caso concreto de una diamina, el grupo amina en el otro extremo puede sufrir el mismo proceso, reaccionando con otros dos grupos epoxídicos, de modo que finalizaría la reacción con cuatro prepolímeros epoxídicos unidos a una molécula de diamina.



Como los extremos de las cadenas de los prepolímeros diepoxídicos sufren el mismo proceso uniéndose a otros grupos amínicos, se van enlazando todos los diepóxidos y todas las diaminas, dando lugar a una molécula que es una red entrecruzada, la cual podría ser representada mediante el siguiente esquema:



Como ya se ha comentado, las resinas epoxídicas se caracterizan por su elevada resistencia al agua, a los disolventes, ácidos y bases, así como a la mayoría de los agentes químicos. La presencia de numerosos grupos polares (-OH) en sus cadenas moleculares favorece la adhesión, es decir, la resina moja bien a los materiales en contacto, por lo que se utilizan como adhesivos de buena calidad. En cambio, puede suponer un problema ya que las piezas moldeadas desmoldearán con grandes dificultades. Pueden conseguirse polímeros con una buena flexibilidad después del curado, cuando los grupos funcionales que producen la reticulación estén suficientemente alejados entre sí. Las resinas epoxi son fácilmente inflamables y, casi siempre, autoextinguibles. Sus principales aplicaciones están en el campo de los adhesivos especiales, de los revestimientos superficiales y composites.

En general las propiedades que determinan sus aplicaciones pueden resumirse en:

- Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
- Buena resistencia a los agentes químicos, superando muy ampliamente a sus principales competidores, los poliésteres.
- Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
- Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
- Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
- Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares.
- Muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos como protección y recubrimiento de superficies.

Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos aunque la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos) para aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en los sectores de la construcción, naval, aeronáutica y aeroespacial.

### 1.2.3. Refuerzos

Desde el punto de vista tecnológico, los materiales compuestos más importantes son aquellos en los que la fase dispersa está formada por fibras. El hecho de ser reforzado por fibras ofrece la posibilidad de poder variar las propiedades mecánicas del material considerando como elementos de diseño la longitud de la fibra, el diámetro, orientación, etc. La mayoría de estos materiales alcanza una mejor resistencia a la fatiga, rigidez y relación resistencia-peso al incorporar las fibras resistentes y rígidas en una matriz más blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la carga a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada.

Las fibras más utilizadas, según la composición química, en materiales compuestos son las fibras sintéticas de carbono, aramida y vidrio, siendo estas últimas las más utilizadas por su relativo bajo costo y buenas propiedades<sup>5</sup>. Las fibras de carbono se caracterizan por su bajo peso, alta resistencia y tenacidad, propiedades que las hacen óptimas para ser utilizadas en la industria aeroespacial a pesar de su elevado coste<sup>11,12</sup>. Las fibras de aramida combinan alta resistencia a la tracción, alto módulo elástico, baja densidad, alta elongación y buena resistencia al impacto. Los usos de la aramida se centran en protección balística, protección al impacto, cuerdas y cables<sup>13</sup>. En la Tabla 1.1 se pueden observar las distintas propiedades mecánicas de las fibras más utilizadas<sup>14</sup>.

**Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de las fibras sintéticas más utilizadas en composites<sup>15</sup>.**

Propiedad	Vidrio (E)	Carbono	Aramida
Resistencia a la tracción, $\sigma_T$ (MPa)	2400	3530	3340
Módulo elástico, E (MPa)	69	230	124
Elongación a rotura, $\epsilon$ (%)	3,5	1,5	3,0
Densidad, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,6	1,8	9,7

<sup>11</sup> C. Soutis, "Introduction: Engineering requirements for aerospace composite materials," *Polymer Composites in the aerospace industry*, ed. P. Irving, C. Soutis, Elsevier, 1-18 (2015).

<sup>12</sup> D.S. Ivanov, S.V. Lomov, "Modelling the structure and behaviour of 2D and 3D woven composites used in aerospace applications," *Polymer Composites in the Aerospace Industry*, ed. P.E. Irving, C. Soutis, 21-52 (2015).

<sup>13</sup> H. Akil, M.H. Zamri, M.R. Osman, "The use of kenaf fibers as reinforcements in composites," *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, ed. O. Faruk, M. Sain, 138-161 (2015).

<sup>14</sup> B. Middleton, "Composites: Manufacture and application," *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*, ed. V.G.M. Cherrington, 53-101 (2016).

<sup>15</sup> S.K. Mazumdar, *Composites manufacturing. Materials, Product, and Process Engineering* (2002).

Como regla general, la rigidez y resistencia de un laminado aumentará en proporción a la cantidad de fibra presente. Sin embargo, por encima del 60-70% de fracción en volumen de fibra, aunque la rigidez a la tracción puede seguir aumentando, la resistencia del laminado alcanzará un máximo y luego comenzará a disminuir debido a la falta de suficiente resina para mantener las fibras juntas.

Finalmente, dado que las fibras de refuerzo están diseñadas para cargarse mecánicamente a lo largo de su longitud, y no en su anchura, la orientación de las fibras crea propiedades altamente anisotrópicas en direcciones específicas en el compuesto. Esta característica anisotrópica de los materiales compuestos se puede utilizar de forma ventajosa en el diseño situando la mayoría de las fibras colocadas a lo largo de la orientación de las vías principales de carga. Esto permite minimizar la cantidad de material que se pone en orientaciones donde hay poca o ninguna carga.

La interacción superficial entre fibra y resina está controlada por el grado de unión que existe entre los dos. Esto está fuertemente influenciado por el tratamiento dado a la superficie de la fibra. El ensimaje es una mezcla de diferentes productos químicos, usualmente diluidos en agua, con los que los productores de fibras y tejidos recubren sus fibras. El ensimaje tiene muchas funciones y eso explica por qué a menudo es una mezcla muy compleja de componentes, normalmente uno o varios componentes poliméricos, un agente de acoplamiento, un lubricante y una gama de aditivos (tensioactivos, plastificantes, agentes antiestáticos, promotores de adhesión, antiespumantes, modificadores de reología, etc.). Esta mezcla se aplica, típicamente, a la fibra en forma acuosa diluida, con sólidos entre un 5 y 15 % en peso.

Las funciones del ensimaje pueden estar relacionadas con la producción de la fibra, el procesado de la fibra y las propiedades interfaciales proporcionadas entre la superficie de la fibra y la matriz del compuesto.

#### 1.2.3.1. Fibra de carbono

Las fibras de carbono son uno de los tipos de fibras de refuerzo que mejores propiedades mecánicas aportan a los composites y es el refuerzo más comúnmente

usado en compuestos de matriz polimérica avanzados, sobre todo en sectores muy exigentes (aeroespacial, militar, aeronáutico, etc.) por las siguientes razones:

- Las fibras de carbono tienen el módulo específico y la resistencia específica más alta de todos los materiales de fibras de refuerzo.
- Mantienen su alto módulo de tracción y alta resistencia a temperaturas elevadas. La oxidación a alta temperatura, sin embargo, puede ser un problema.
- A temperatura ambiente, las fibras de carbono no se ven afectadas por la humedad o una amplia variedad de disolventes, ácidos y bases.
- Estas fibras presentan una diversidad de características físicas y mecánicas, permitiendo que los compuestos que incorporan estas fibras tengan propiedades ingenieriles específicas.
- Se han desarrollado procesos de fabricación de fibras y compuestos que son relativamente baratos y rentables.

Las técnicas de fabricación para producir fibras de carbono son relativamente complejas. Se obtiene a partir de la oxidación, la carbonización y la grafitización controlada de precursores orgánicos ricos en carbono. Hasta este momento, para la fabricación de las fibras de carbono se han empleado cuatro tipos de materias primas: el PAN (poliacrilonitrilo), una mesofase de alquitrán, la celulosa y los hidrocarburos saturados o no saturados sometidos a elevadas temperaturas y presión, en atmósfera de hidrógeno que actúa como regulador del equilibrio de la descomposición del hidrocarburo en carbono e hidrógeno. La técnica de procesado varía dependiendo del precursor utilizado, así como las características de las fibras resultantes.

Cuando se parte del polímero PAN, éste no suele ser puro sino que va acompañado de otros compuestos (metil acrilato, metil metacrilato, vinil acetato, ácido itacónico y cloruro de vinilo). La obtención de fibras de carbono a partir de celulosa (rayón) prácticamente ha desaparecido debido a que en el proceso de carbonización se pierden el 75 % de las fibras. El método de fabricación de fibra de carbono por el proceso de pirólisis de las moléculas de hidrocarburos en atmósfera de hidrógeno es relativamente sencillo, y variando la temperatura y la presión se pueden obtener fibras de geometría muy variada (de geometría tridimensional, bidimensional, unidireccional, largas, cortas,

etc.). Sus aplicaciones también son diversas. Hoy se están utilizando este tipo de fibras tridimensionales en la industria química para la fabricación de catalizadores de síntesis.

La técnica seguida en la fabricación es muy parecida en todos los casos, se siguen las mismas secuencias, y si tomamos el PAN como precursor de la fabricación de la fibra, podemos distinguir las siguientes etapas:

- Estabilización. Se realiza a baja temperatura (500 °C) y consiste en el estiramiento de un filamento de PAN e introducirlo a continuación en un horno de oxidación para que adquiera la estabilidad dimensional.
- Carbonización. Es el proceso a través del cual a una temperatura de 800 °C y en atmósfera inerte la estructura interna del polímero se convierte en una sucesión de lazos de anillos hexagonales de carbono continuo. En este periodo de calentamiento, muchos elementos diferentes al carbono desaparecen y los cristales de carbono se orientan a lo largo de la dirección de las fibras.
- Grafitización. es el siguiente proceso de calentamiento hasta una temperatura de 2000 °C y durante el cual mejora la orientación de los cristales y aumenta el tamaño de los mismos.
- Tratamiento superficial. Por último, se someten las fibras a un tratamiento superficial, al igual que se hace con la fibra de vidrio, con el fin de mejorar la adherencia a las diversas matrices de poliéster, epoxi, mortero, yeso, etc.

Las fibras de carbono se pueden clasificar atendiendo a su módulo de tracción, en cuatro clases; alta resistencia (HS), módulo intermedio (IM), módulo alto (HM) y módulo ultra alto (UHM). Los diámetros de las fibras oscilan, normalmente, entre 4 y 10  $\mu\text{m}$  y están disponibles en forma de fibra continua y fibra corta. Además, las fibras de carbono se recubren normalmente con un ensimaje epoxi protector, que también mejora la adhesión con la matriz polimérica.

La fibra de carbono tiene la más alta rigidez específica de cualquier fibra disponible comercialmente, muy alta resistencia, tanto en tensión como en compresión, y una alta resistencia a la corrosión, fluencia y fatiga. Sin embargo, su resistencia al impacto es menor que la del vidrio o la aramida, presentando características particularmente frágiles las fibras HM y UHM.

Las mejores propiedades mecánicas de las fibras de carbono se obtienen al asociar las fibras de carbono con matrices del tipo epoxi, destacándose:

- La elevada resistencia y rigidez específica
- El coeficiente de dilatación muy bajo
- La gran estabilidad dimensional
- La buena conductividad térmica
- La buena conductividad eléctrica
- La buena resistencia a la fatiga
- La baja resistencia al roce
- Que no presenta plasticidad
- Un coste más elevado que la fibra de vidrio
- La baja resistencia al impacto
- Que no se ven afectadas por el contacto con agua de mar

#### **1.2.4. Aditivos**

En la industria de los materiales compuestos se utilizan diferentes productos que puedan ser incorporados a las resinas con la finalidad de aportarles algunas características determinadas.

Los aditivos se refieren a materiales que se dispersan físicamente en matriz polimérica sin afectar significativamente a la estructura molecular del polímero. De acuerdo con las funciones de los aditivos, se pueden clasificar (Tabla 1.2) en las siguientes categorías,.

- Aditivos que aumentan la estabilidad. Su función es prevenir o retrasar el envejecimiento y la degeneración del polímero en el proceso de almacenamiento, procesamiento o uso. Por lo tanto, también se les llama antidegradantes o estabilizantes, incluyendo antioxidantes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, fungicidas y así sucesivamente.
- Aditivos que aumentan las propiedades mecánicas. Mejoran la resistencia mecánica, el módulo, la dureza, la resistencia al calor, la tenacidad, etc. Incluyen agentes de refuerzo como fibras, cargas particuladas, agentes de acoplamiento, agentes endurecedores, etc.

- Aditivos que mejoran el rendimiento del proceso. Estos aditivos reducen la temperatura de fusión y aumentan la movilidad de los materiales, pero también aumentan la flexibilidad de los productos. Incluyen plastificantes, lubricantes, agentes de liberación, etc.
- Aditivos que mejoran el rendimiento y la apariencia de la superficie. Éstos incluyen agentes antiestáticos, gotas anti-niebla, agentes colorantes y agentes fluorescentes.
- Aditivos ignífugos. Estos aditivos están diseñados para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las flamas a lo largo y a través de su superficie.

**Tabla 1.2. Aditivos para plásticos.**

<b>Función del aditivo</b>	<b>Tipo de aditivo</b>
Aditivos que facilitan el procesado	Estabilizantes Lubricantes
Aditivos que modifican las propiedades mecánicas	Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto
Aditivos que disminuyen costos de las formulaciones	Cargas Diluyentes y extendedores
Modificadores de propiedades superficiales	Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgaste Promotores de adhesión
Modificadores de propiedades ópticas	Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación
Aditivos contra el envejecimiento	Estabilizantes contra luz UV Fungicidas
Otros	Agentes espumantes Retardantes de llama

### **1.3. PROBLEMÁTICAS DE LOS COMPOSITES**

#### **1.3.1. Generación de tensiones residuales en pieza gruesa**

Como se ha mencionado en el apartado 1.1, para aplicaciones estructurales y de ingeniería, donde tanto la resistencia como la elasticidad son críticas, los polímeros reforzados con fibra son comúnmente utilizados para producir estructuras grandes y complicadas debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas. Y dentro de este grupo, las resinas epoxi son una de las matrices poliméricas más populares utilizadas en estructuras compuestas poliméricas avanzadas debido a sus buenas características de procesado y propiedades.

Los laminados de materiales compuestos gruesos han encontrado varias aplicaciones en estructuras aeroespaciales, militares, marinas y civiles. El crecimiento futuro en el uso de estos compuestos depende en gran medida de una fabricación exitosa de piezas con calidad fiable y a bajo costo. Desafortunadamente, las condiciones de procesado para compuestos gruesos no están bien definidas. En concreto, el curado de piezas de cierto grosor de material compuesto, sigue siendo una tarea difícil ya que puede conducir a la generación de gradientes de temperatura y de grado curado a través del espesor de la pieza. Estos fenómenos se deben a la combinación entre la baja conductividad térmica del material compuesto y el elevado calor de reacción liberado durante la reacción de entrecruzado. Los gradientes de temperatura y de grado de curado, la contracción química, la evolución de las propiedades de la matriz durante el proceso de curado y la anisotropía del material conducen al desarrollo de tensiones residuales en la pieza fabricada<sup>16</sup>. Estas tensiones residuales pueden tener un efecto significativo sobre el comportamiento mecánico de los materiales compuestos al inducir delaminaciones, distorsiones e iniciaciones de grietas<sup>17,18</sup>.

Por lo tanto, la información sobre la cinética del curado permite el diseño adecuado de los ciclos de curado y post-curado, que desempeñan un papel crucial en la optimización de los parámetros de procesado y la mejora de la calidad del producto final. Pueden

---

<sup>16</sup> Z.S Guo, S. Du, B. Zhang, "Temperature field of thick thermoset composite laminates during cure process," *Composites Science and Technology*, 65, 517-523 (2005).

<sup>17</sup> C. Herakovich, *Mechanics of Fibrous Composites*. John Wiley & Sons, Inc. (1998).

<sup>18</sup> F. Dai, "Understanding residual stresses in thick polymer composite laminates" *Residual Stresses in Composite Materials*, 311-349, ed. M. Shokrieh, Woodhead Publishing (2014).

tratarse cuestiones como el tiempo y la temperatura para alcanzar el curado completo y la temperatura óptima para disminuir el tiempo del ciclo. También se pueden proponer temperaturas de curado aceptables para evitar la vitrificación y evitar altas temperaturas a las que puedan producirse reacciones secundarias o una degradación indeseable.

Varios estudios han demostrado que el curado de las resinas epoxi está normalmente gobernado por un mecanismo autocatalítico, lo cual se puede justificar por el hecho de que en la reacción del grupo epoxi con la amina primaria o secundaria se forma un grupo hidroxilo<sup>19,20</sup>. En general, los modelos cinéticos de curado pueden clasificarse en dos categorías, modelos cinéticos mecanísticos y modelos cinéticos fenomenológicos o empíricos. Los modelos mecanísticos proponen un mecanismo de reacción, es decir, una serie de pasos a través de los cuales tiene lugar la reacción, a partir de las especies que participan en la misma. Las aproximaciones fenomenológicas o empíricas, sin embargo, sólo consideran los hechos más destacables de la reacción, sin tener en cuenta las reacciones individuales, por lo que al ser totalmente empíricas, aportan una información muy limitada sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso. Los métodos fenomenológicos o empíricos suelen utilizar la calorimetría DSC mediante curados isotérmicos o dinámicos, para obtener la curva de velocidad de reacción para posteriormente ajustar los datos experimentales a un modelo válido para reacciones heterogéneas, normalmente utilizando las ecuaciones cinéticas llamadas autocatalíticas o de orden n. En estos modelos, se estudia toda la reacción de curado como un solo proceso cinético, sin tener en cuenta los distintos procesos reactivos, ni las distintas etapas por las que evoluciona el sistema. Los parámetros cinéticos, obtenidos en muchos casos, no tienen interpretación fisicoquímica y sólo son parámetros de ajuste.

Obtener un modelo mecanístico exacto que describa la cinética de curado es imposible debido a las grandes variaciones existentes en las formulaciones de resinas. Por lo tanto, los esfuerzos se han dirigido hacia el establecimiento de modelos fenomenológicos para las resinas epoxi.

---

<sup>19</sup> J. Montserrat, S. Malek, "A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resin," *Thermochimica Acta*, 228, 47–60 (1993).

<sup>20</sup> J. Wan, C. Li, Z.Y. Bu, C.J. Xu, B.G. Li, H. Fan, "A Comparative Study of Epoxy Resin Cured with a Linear Diamine and a Branched Polyamine," *Chemical Engineering Journal*, 188, 160–72 (2012).

### 1.3.2. Resistencia a la fractura

Ya se han comentado las excelentes propiedades mecánicas y alta estabilidad química de los materiales compuestos epoxídicos. Sin embargo, es también de resaltar su fragilidad, su mala resistencia a la propagación de grietas y su baja resistencia al desgaste, lo que limita sus aplicaciones. Se han publicado un gran número de trabajos con el fin de mejorar la tenacidad de los compuestos epoxi. Así, se han añadido diferentes tipos de aditivos como cauchos, materiales termoplásticos o nanopartículas inorgánicas con diferentes naturalezas químicas a los sistemas epoxi como un tercer componente para asegurar un notable aumento de las propiedades mecánicas y térmicas<sup>21-24</sup>. La incorporación de caucho o termoplásticos en los sistemas epoxi para formar una estructura multifásica con una segunda fase discreta puede mejorar la tenacidad a la fractura, pero en la mayoría de los casos, esto conlleva reducciones en el módulo y las temperaturas de transición vítrea (Tg)<sup>25</sup>. Se han utilizado partículas inorgánicas, tales como sílice y alúmina, con diámetros entre 4 y 100  $\mu\text{m}$  para aumentar la tenacidad de los sistemas epoxi sin sacrificar sus propiedades básicas, pero la presencia de numerosas partículas inorgánicas y relativamente grandes, aumenta la viscosidad lo que conduce a una mala dispersión y dificultades en el procesado<sup>26,27</sup>.

Para superar estos problemas, se ha estudiado la adición de estructuras nanofásicas en la matriz epoxi. Varios parámetros, como por ejemplo, el tipo de nanoaditivo, tamaño,

---

<sup>21</sup> S.H. Ryu, J.H. Sin, A.M. Shanmugaraj, "Study on the Effect of Hexamethylene Diamine Functionalized Graphene Oxide on the Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites," *European Polymer Journal*, 52, 88–97 (2014).

<sup>22</sup> W. Zhang, I. Srivastava, Y.F. Zhu, C.R. Picu, N.A. Koratkar, "Heterogeneity in Epoxy Nanocomposites Initiates Crazing: Significant Improvements in Fatigue Resistance and Toughening," *Small*, 5, 1403–1407 (2009).

<sup>23</sup> L. Li, Z. Zeng, H. Zou, M. Liang, "Curing Characteristics of an Epoxy Resin in the Presence of Functional Graphite Oxide with Amine-Rich Surface," *Thermochimica Acta*, 614, 76–84 (2015).

<sup>24</sup> H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, "Graphene/polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, 43, 6515–6530 (2010).

<sup>25</sup> J. Chen, A.C. Taylor, "Epoxy Modified with Triblock Copolymers: Morphology, Mechanical Properties and Fracture Mechanisms," *Journal of Materials Science*, 47, 4546–4560 (2012).

<sup>26</sup> L.C. Tang, H. Zhang, S. Sprenger, L. Ye, Z. Zhang, "Fracture Mechanisms of Epoxy-Based Ternary Composites Filled with Rigid-Soft Particles," *Composites Science and Technology*, 72, 558–565 (2012).

<sup>27</sup> B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, S. Sprenger, "Toughening Mechanisms of Nanoparticle-Modified Epoxy Polymers," *Polymer*, 48, 530–541 (2007).

forma y la cohesión interfacial de los nanoaditivos con la matriz epoxi pueden influir en las propiedades mecánicas del polímero<sup>28</sup>.

Entre las diferentes nanopartículas existentes, se ha demostrado que el uso de nanomateriales de carbono más flexibles y resistentes como son los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno y las nanofibras de carbono aumenta aún más la tenacidad del polímero epoxi<sup>29-34</sup>.

La mejora de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos mediante la incorporación de materiales en base de grafeno muestra un mayor grado de mejora de sus propiedades debido a la alta relación de aspecto y excelentes propiedades del grafeno. El grafeno presenta una conductividad térmica de alrededor de 5000 W/mK, una conductividad eléctrica de 6000 S/cm, y como monocapa presenta un área superficial alta (2630 m<sup>2</sup>/g). Además, el grafeno presenta excelentes propiedades mecánicas, un módulo de Young de casi 1100 GPa y una resistencia a la tracción de aproximadamente 125 GPa, 200 veces mayor que el acero<sup>35-38</sup>.

---

<sup>28</sup> B. Karimi, B. Ramezanzadeh, "A Comparative Study on the Effects of Ultrathin Luminescent Graphene Oxide Quantum Dot (GOQD) and Graphene Oxide (GO) Nanosheets on the Interfacial Interactions and Mechanical Properties of an Epoxy Composite," *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 62–76 (2017).

<sup>29</sup> F. Lionetto, E. Calò, F. Di Benedetto, D. Pisignano, A. Maffezzoli, "A Methodology to Orient Carbon Nanotubes in a Thermosetting Matrix," *Composites Science and Technology*, 96, 47–55 (2014),

<sup>30</sup> J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites," *Carbon*, 44, 1624–1652 (2006).

<sup>31</sup> S. Shadlou, E. Alishahi, M.R. Ayatollahi, "Fracture Behavior of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Different Carbon Nano-Reinforcements," *Composite Structures*, 95, 577–581 (2013).

<sup>32</sup> J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, "Graphene-Based Polymer Nanocomposites," *Polymer*, 52, 5–25 (2011).

<sup>33</sup> H. Saleem, A. Edathil, T. Ncube, J. Pokhrel, S. Khoori, A. Abraham, V. Mittal, "Mechanical and Thermal Properties of Thermoset-Graphene Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, 301, 231–259 (2016).

<sup>34</sup> F. Marra, A.G. D'Aloia, A. Tamburrano, I.M. Ochando, G. De Bellis, G. Ellis, M.S. Sarto, "Electromagnetic and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy and Vinylester-Based Composites Filled with Graphene Nanoplatelets," *Polymers*, 8, 272 (2016).

<sup>35</sup> Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, 22, 3906–3924 (2010).

<sup>36</sup> H. Ribeiro, W.M. da Silva, J. Cardoso, H.D. Resende, R. Paniago, L. Moreira, D.M. Camarano, G. Goulart, "Multifunctional Nanocomposites Based on Tetraethylenepentamine-Modified Graphene Oxide/epoxy," *Polymer Testing*, 43, 182–192 (2015).

<sup>37</sup> P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, "Epitaxial Graphene on Ruthenium," *Nature Materials*, 7, 406–411 (2008).

<sup>38</sup> N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G. H. Liaghat, S. Vahida, "Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials – a Review of the Current Status," *Nanoscale*, 7, 10294–10329 (2015).

Las ventajas de los nanocompuestos poliméricos derivados de la presencia de una morfología exfoliada del grafeno incluyen también mayores temperaturas de transición vítrea, rigidez y resistencia debido a los efectos de confinamiento de la cadena polimérica resultantes de la superficie desarrollada. Sin embargo, la mejora de las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos epoxi depende de la distribución de las capas de grafeno en la matriz polimérica así como de la unión interfacial entre las capas de grafeno y la matriz polimérica.

### **1.3.3. Resistencia a la delaminación**

La delaminación o fenómeno de aparición y crecimiento de grietas en la zona rica en resina que existe entre las láminas de un material compuesto, representa uno de los modos de fallo que más limita la vida de los materiales compuestos laminados, como ya se ha comentado. La delaminación, en los compuestos reforzados con fibra, puede ser debida a diversos factores durante el proceso de fabricación o durante la propia vida de servicio del material. Este tipo de fallo es inducido por tensiones interlaminares y de cortadura que se producen por diversas causas. Durante su fabricación pueden ocurrir efectos de bordes libres, discontinuidades estructurales, perforaciones. En su vida en servicio se pueden producir impactos, variaciones de humedad, presión, temperatura. También se pueden producir mecanismos de fallo internos como el agrietamiento de la matriz del compuesto. El crecimiento de la delaminación conducirá a una reducción notable de la resistencia y rigidez del elemento que puede producir el colapso y fallo de la estructura.

Por lo tanto, muchos son los métodos de refuerzo interlaminar que se han propuesto e investigado en las últimas décadas<sup>39-41</sup>. Recientemente, el método de intercalar laminados compuestos con nanofibras poliméricas electrohiladas o velos ha demostrado

---

<sup>39</sup> M. Quaresimin, K. Schulte, M. Zappalorto, S. Chandrasekaran, "Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: from experiments to modelling," *Composite Science and Technology*, 123, 187–204 (2015).

<sup>40</sup> D.W.Y. Wong, L. Lin, P.T. McGrail, T. Peijs, P.J. Hogg, "Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 759–767 (2010).

<sup>41</sup> P.J. Hogg, "Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibres," *Materials Science and Engineering: A*, 412, 97–103 (2005).

ser un método de endurecimiento interlaminar viable<sup>42,43</sup>. Existen diversas ventajas asociadas a estos velos que están atrayendo el interés en su aplicabilidad comercial.

Durante el electrohilado, los velos se forman como una membrana no tejida autoportante que se puede manejar de manera similar a las telas comunes. También pueden depositarse directamente sobre telas guiando el tejido a través de una instalación de electrohilado. Por lo tanto, los velos se pueden colocar fácilmente entre las capas de refuerzo primarias ya sea como membranas independientes o como telas de nanofibra depositadas antes de la producción del material compuesto sin necesidad de introducir ningún cambio en el proceso de fabricación. El diámetro de nanoescala de las nanofibras ofrece interláminas relativamente finas, mientras que su longitud macroscópica (fibras continuas) no plantea riesgos para la salud en comparación con otros nanomateriales. El proceso de electrospinning en sí es relativamente simple en el diseño y ha demostrado ser escalable por lo que es un método de producción rentable. Además, es un proceso aplicable a muchos tipos de polímeros, añadiendo así su versatilidad<sup>44</sup>.

A pesar de los numerosos beneficios esperados, la investigación sobre laminados compuestos endurecidos por intercalación de nanofibras electrohiladas sigue siendo limitada.

#### **1.4. MOTIVACIÓN/ CONTEXTUALIZACIÓN**

El estudio de los materiales compuestos en las últimas décadas ha tenido un fuerte impacto en el ámbito de la ingeniería. La necesidad de crear materiales que superen las propiedades de los materiales convencionales nace del desarrollo de nuevas tecnologías para las diferentes industrias: automotriz, transporte terrestre, aeronáutica, aeroespacial, militar, eléctrica, electrónica, industrial, etc., sectores de elevadas prestaciones en los

---

<sup>42</sup> L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, K. De Clerck, "Using aligned nanofibres for identifying the toughening micromechanisms in nanofibre interleaved laminates," *Composite Science and Technology*, 124, 17–26 (2015).

<sup>43</sup> J. Kim, D.H. Reneker, "Mechanical properties of composites using ultrafineelectrospun fibers," *Polymer Composites*, 20, 124–131 (1999).

<sup>44</sup> A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers," *Angewandte Chemie International Edition in English*, 46, 5670–5703 (2007).

que se requieren propiedades tales como alta rigidez, alto módulo de elasticidad y bajo peso, las cuales se pueden encontrar en los materiales compuestos.

Los primeros materiales compuestos aparecieron durante la Segunda Guerra Mundial, pero es en la década de los años sesenta cuando la industria comienza a tomar un gran interés en ellos, particularmente con la aparición de los materiales compuestos basados en resinas poliméricas reforzados con fibras. Desde entonces la producción de materiales compuestos se ha desarrollado con rapidez a nivel mundial.

Los beneficios del uso de materiales compuestos de matriz polimérica se fundamentan en las ventajas que presentan en cuanto a resistencia mecánica específica, bajo peso y la posibilidad de realizar piezas de distintos tamaños y diseños a medida.

Debido al aumento en la demanda de materiales compuestos, se hace necesario un mejor conocimiento de los mecanismos de daño y fallo en este tipo de materiales, para así conocer sus limitaciones frente a los materiales tradicionales. La mejora de estos materiales y el desarrollo de otros nuevos posibilitarán la evolución de otros campos de la actividad industrial.

Los principales mecanismos de daño en materiales compuestos pueden dividirse dependiendo de la escala a la que se analice el material. A escala microscópica actúan sobre la matriz; el material resultante tiene buenas propiedades, como un alto módulo de elasticidad, baja fluencia y buen comportamiento a altas temperaturas. Sin embargo, es bastante frágil y muy sensible al crecimiento de grietas.

A escala macroscópica, el modo de daño con mayor repercusión práctica en los elementos estructurales fabricados con materiales compuestos laminados, consiste en la formación y crecimiento de grietas interlaminares (delaminación) tanto bajo cargas estáticas como dinámicas. La delaminación de compuestos laminados es uno de los mecanismos de fallo que más limita su capacidad resistente.

Para intentar solventar estos problemas, en este trabajo de investigación se han estudiado diferentes aproximaciones.

La selección de los ciclos de curado, en la práctica, se basa en un procedimiento de ensayo y error en el que se realizan simulaciones de procesos numéricos o ensayos

experimentales para diferentes ciclos de curado. Con este fin, la mayoría de los esfuerzos de investigación hasta la fecha se han dirigido a proponer y/o mejorar modelos de procesos y evaluar los efectos de diferentes ciclos de curado sobre la calidad del producto. Está claro que la reacción química que se produce durante el curado de la matriz epoxi juega un papel vital en el proceso de modelizado de materiales compuestos en base epoxi. El proceso de curado es de naturaleza altamente exotérmica, evolucionando los reactivos líquidos a una estructura reticulada rígida que se vuelve insoluble e infusible. Se requiere un control del proceso de curado a fin de obtener compuestos con las propiedades deseadas.

Es evidente que se han hecho avances considerables a lo largo de los años con respecto al modelizado del proceso de curado, pero todavía falta un enfoque sistemático para la optimización del ciclo de curado. En este trabajo se presenta un estudio cinético del proceso de curado que ayudará a construir un modelo de simulación con el fin de prever la distribución de temperatura y el comportamiento de curado del material termoestable.

Por otro lado, el desarrollo tecnológico ha suministrado una gran variedad de aditivos que pueden ser combinados para obtener materiales compuestos con un amplio rango de propiedades. Entre los diferentes aditivos, se ha extendido el uso de nanomateriales de carbono como el grafeno debido a la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos así como a las excelentes propiedades intrínsecas del mismo. En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento de curado de una matriz epoxi aditivada con materiales grafíticos así como su influencia en las propiedades termomecánicas de la misma.

Sin embargo, estas soluciones para reforzar la región interlaminar entre capas de refuerzo, tienen a menudo importantes desventajas que hacen que sea demasiado difícil aplicarlas a escala industrial. Recientemente, las nanofibras obtenidas por electrohilado han sido sugeridas como un método de refuerzo interlaminar que es mucho más viable, ya que el electrospinning es relativamente sencillo y escalable, y las nanofibras no afectan al proceso de producción de compuestos. Sin embargo, aunque los beneficios esperados son numerosos, la investigación sobre laminados compuestos reforzados con velos de nanofibras electrohilados es todavía muy limitada. Hasta el momento no se ha determinado aún un conocimiento exhaustivo de los mecanismos de fractura

micromecánicos y los parámetros para obtener composites endurecidos, pero es crucial para avanzar en la investigación de estos materiales. En este trabajo se estudiará el efecto sobre las propiedades mecánicas de materiales compuestos en base fibra de carbono con nanofibras termoplásticas intercaladas en las capas intermedias entre las capas del laminado.

La tecnología en la fabricación de materiales compuestos ha realizado un avance en este sentido. Sin embargo todavía hay mucho camino por recorrer. En las próximas páginas se hará una pequeña introducción a los materiales compuestos y finalmente se describirán de una manera más extensa las soluciones propuestas para abordar los problemas que surgen de la utilización de materiales compuestos.

### **1.5. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

En el presente trabajo se analizan algunas de las principales limitaciones de los materiales compuestos poliméricos asociados a su formulación y procesado. Por un lado se trata de analizar la cinética de curado, proponiendo un modelo fenomenológico sencillo para el ajuste de los datos experimentales, gracias al cual se desarrollará un modelo de elementos finitos, el cual pretende disminuir el trabajo experimental necesario para la selección y optimización de los ciclos de curado así como el control de sobrecalentamientos en la pieza debidos al calor adicional creado por la reacción exotérmica de entrecruzado en sistemas multicomponentes. Esta generación de calor no controlada limita la fabricación fiable de los materiales compuestos gruesos.

Otro aspecto significativo del trabajo a desarrollar consistirá en la mejora de las propiedades de la matriz mediante la incorporación de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) y la evaluación tanto de su comportamiento cinético como de sus propiedades térmico-mecánicas.

Finalmente, se evaluará la posibilidad de mejorar el comportamiento ante la laminación de materiales compuestos con fibra de carbono desarrollados utilizando la técnica de infusión a vacío a los que se ha incorporado velos poliméricos desarrollados mediante electrohilado.

La memoria que se presenta se ha estructurado de la siguiente forma: tras esta introducción, en el capítulo 2 se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 3 se describe el control de la generación de tensiones residuales en materiales compuestos a través del control del curado. Seguidamente, en el capítulo 4 se describe la inclusión de materiales gráfiticos en la matriz epoxi así como su caracterización en cuanto a propiedades térmicas y dinámico mecánicas. Posteriormente, en el capítulo 5 se describe la incorporación de velos poliméricos en materiales compuestos de fibra de carbono así como su caracterización en cuanto a propiedades mecánicas.

Finalmente, en el último capítulo, se presentará un resumen de las principales conclusiones obtenidas, así como las perspectivas futuras en la investigación acerca de estos materiales.

# Capítulo 2

---

## Técnicas experimentales



En el presente capítulo se describen brevemente todas las técnicas empleadas para llevar a cabo el trabajo experimental descrito, incluyendo las técnicas empleadas para la preparación de muestras (electrohilado para la preparación de velos e infusión para la preparación de materiales compuestos), así como las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales desarrollados.

## **2.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.1.1. Calorimetría diferencia de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica. En este caso, la técnica utilizada consiste en realizar un registro continuo de la diferencia de temperatura que existe entre la muestra analizada y un material de referencia inerte cuando se someten ambos a un programa de temperatura controlado (calentamiento o enfriamiento). Cuando la muestra sufre algún fenómeno exotérmico o endotérmico, se registra una variación de temperatura entre la muestra ( $T_m$ ) y la referencia ( $T_r$ ), ( $\Delta T = T_m - T_r$ ). De este modo, el DSC es capaz de proporcionar información importante como la temperatura de transición vítrea, el punto de fusión, la temperatura de cristalización, el porcentaje de cristalinidad, el calor específico, la velocidad de curado y la estabilidad térmica, entre otros<sup>1</sup>. En el presente trabajo, el equipo utilizado es un sistema DSC 1 Mettler Toledo (Figura 2.1) equipado con un intracooler y previamente calibrado con patrones de indio y zinc.

Para la realización de las medidas calorimétricas se deposita una cantidad entre 7 y 10 mg de la muestra correspondiente en una cápsula habitualmente, de aluminio. Se han utilizado cápsulas micro-perforadas para minimizar la pérdida de materiales volátiles durante el calentamiento en los experimentos calorimétricos. Una vez preparada la cápsula, se procede a la realización de los diferentes experimentos (detallados en los capítulos 3-5).

---

<sup>1</sup> Manual de instrucciones del equipo DSC1 (Mettler-Toledo).

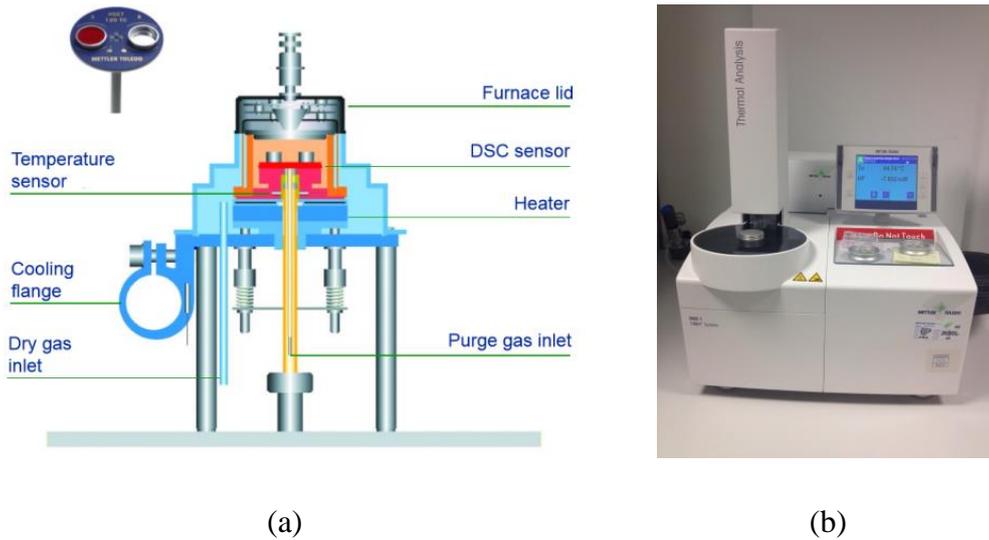


Figura 2.1. Calorimetría diferencial de barrido: (a) esquema de un equipo DSC 1 y (b) equipo DSC1 de Mettler Toledo.

### 2.1.2. Análisis dinámico-mecánico (DMTA)

El análisis dinámico-mecánico (DMTA) es una técnica que permite estudiar el comportamiento viscoelástico de los materiales cuando se les somete a un esfuerzo o una deformación de tipo cíclico, es decir, que bien la tensión o bien la deformación aplicadas sean oscilatorias. Estos experimentos se pueden efectuar a temperatura constante o a temperatura variable, y se estudia la variación de la tensión o de la deformación.

Cuando se aplica una tensión sinusoidal a un sólido perfectamente elástico la deformación permanece en fase con la tensión aplicada, mientras que un material completamente viscoso responde con una deformación retardada  $90^\circ$  con respecto a la tensión aplicada. Sin embargo, si se aplica la tensión sinusoidal a un material viscoelástico (su comportamiento no es perfectamente elástico, ni perfectamente viscoso), el resultado de la deformación es un retardo por detrás de la tensión en un ángulo menor de  $90^\circ$ .

Los ensayos dinámico-mecánicos aportan información sobre la rigidez y elasticidad a través de los módulos dinámicos de pérdida ( $E''$ ) y de almacenamiento ( $E'$ ). El módulo de almacenamiento mide la energía almacenada en forma elástica, es decir, corresponde

a la energía recuperable, mientras que el módulo de pérdidas determina la energía que se pierde y que se disipa en forma de calor, es decir, es la respuesta viscosa del material.

Se puede definir una magnitud, denominada amortiguamiento mecánico o fricción interna ( $\tan \delta$ ), como la relación entre ambos módulos. Es la relación, por ciclo, entre la cantidad de energía disipada y la energía potencial almacenada, (Ecuación 2.1).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.1)$$

El DMTA es una técnica mucho más sensible que el DSC para detectar movimientos moleculares; así, hay movimientos que no se identifican térmicamente pero sí mecánicamente. A partir del desfase entre la tensión y la deformación se pueden determinar transiciones vítreas, transiciones sub-vítreas, módulos mecánicos, etc.

Los ensayos de DMTA se han realizado en flexión empleando un equipo Polymer Laboratories Mark II DMTA (Figura 2.2), fijando las muestras en ambos extremos (Dual Cantilever). Las condiciones específicas de los ensayos se encuentran recogidas en los capítulos 4 y 5.



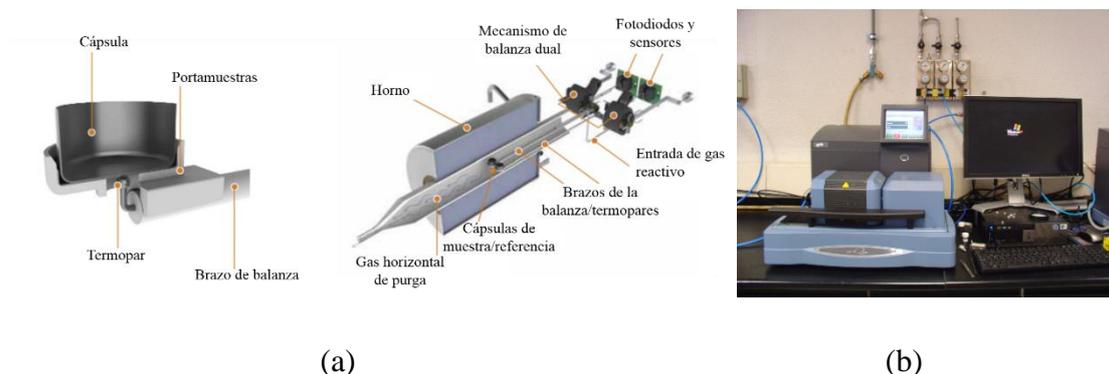
**Figura 2.2. Analizador DMTA Polymer Laboratories Mark II.**

### 2.1.3. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría (TGA) es una técnica mediante la cual se registra la variación de la masa de una sustancia en función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera específica, calentando o enfriando a una velocidad controlada. El cambio de masa de la muestra en función del tiempo o la temperatura se refleja en una curva llamada

termograma o curva termogravimétrica que proporciona información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, así como sobre el residuo y el producto volátil que pueda generarse.

Para llevar a cabo este ensayo se ha utilizado el equipo Q series, Q600-0802-SDT, de la casa TA Instruments (Figura 2.3). En cada capítulo, se describen las condiciones del programa de temperatura que permiten determinar las variaciones de masa del material en función del tiempo o temperatura<sup>2</sup>.



**Figura 2.3. Termogravimetría: (a) esquema de un equipo convencional y (b) equipo Q600-0802-SDT de la casa TA Instruments.**

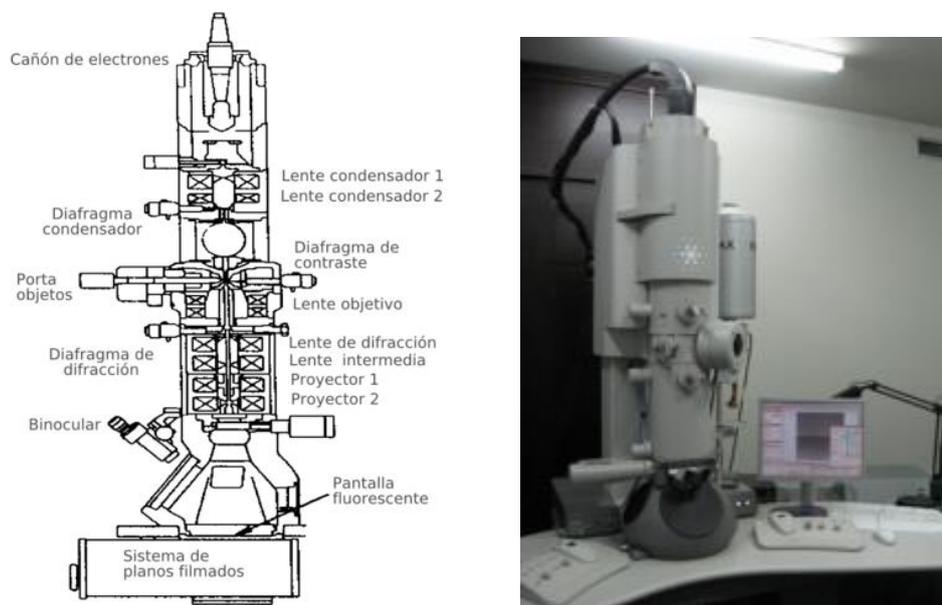
#### **2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una progresión entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece

<sup>2</sup> Manual de instrucciones del equipo Q600-0802-SDT (TA Instruments).

información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa como si es cristalina. El microscopio electrónico utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos.

La morfología de las muestras ha sido analizada mediante un microscopio electrónico de transmisión TECNAI G2 20 TWIN (FEI), el cual opera con un voltaje de aceleración de 200 kV en modo de imagen de campo luminoso, (Figura 2.5). El equipo pertenece al Servicio General de microscopía, SGIker, de la UPV/EHU.



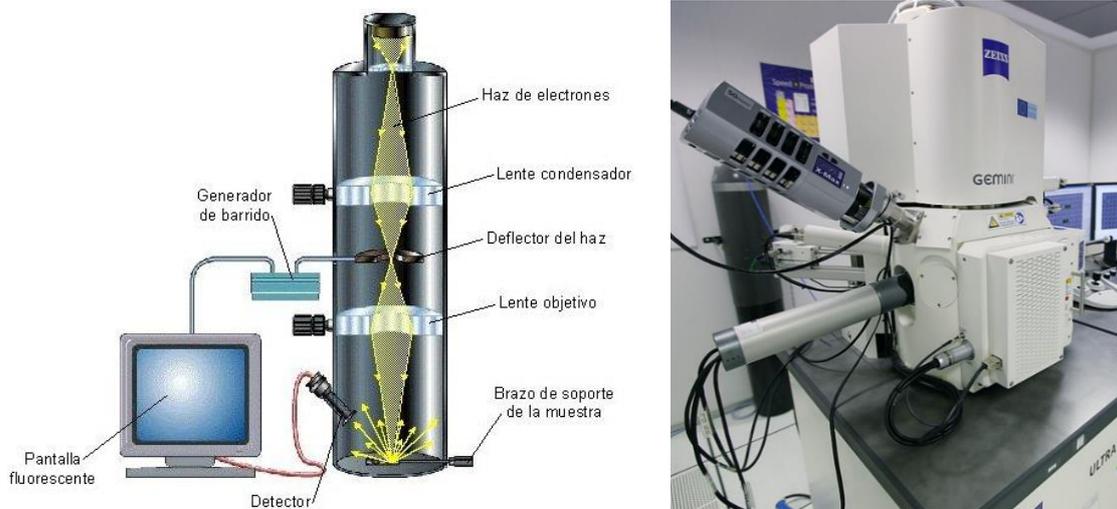
**Figura 2.4. (a) Esquema de un equipo de microscopía electrónica de transmisión y (b) equipo TECNAI G2 20 TWIN (FEI).**

### 2.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Este tipo de microscopios tienen una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Además, produce imágenes de alta resolución pudiendo estudiar características espacialmente cercanas en la muestra a una

alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de microscopios sólo requieren que éstas sean conductoras. La muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal para darle propiedades conductoras a la misma. Posteriormente, la muestra es barrida con un haz de electrones acelerados que viajan a través del cañón situado en una columna de alto vacío. Un detector mide la cantidad de electrones dispersados, siendo capaz de construir imágenes que arrojan información sobre la microestructura de la muestra<sup>3</sup>.

En el presente trabajo, se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT equipado con una columna Gemini, un sistema de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy) y un sistema de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD, Electron backscatter diffraction) de OXFORD INCA Synergy<sup>4</sup>, (Figura 2.5). En general, para la medida de las muestras se ha empleado un voltaje de 2 kV con una apertura de 30  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.5. (a) Esquema de un equipo de microscopía electrónica de barrido y (b) equipo Ultra Gemini-II de Carl Zeiss.**

---

<sup>3</sup> R.F. Egerton, "The scanning electron microscope," *Physical Principles of Electron Microscopy*, ed. SpringerLink, 125-153 (2005).

<sup>4</sup> Manual de instrucciones del equipo Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT electronic microscopy. Carl ZeissSMT-Nano Technology division.

### 2.1.6. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda  $\lambda$  del mismo orden que los parámetros de celda de los cristales de un material. Así, la difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

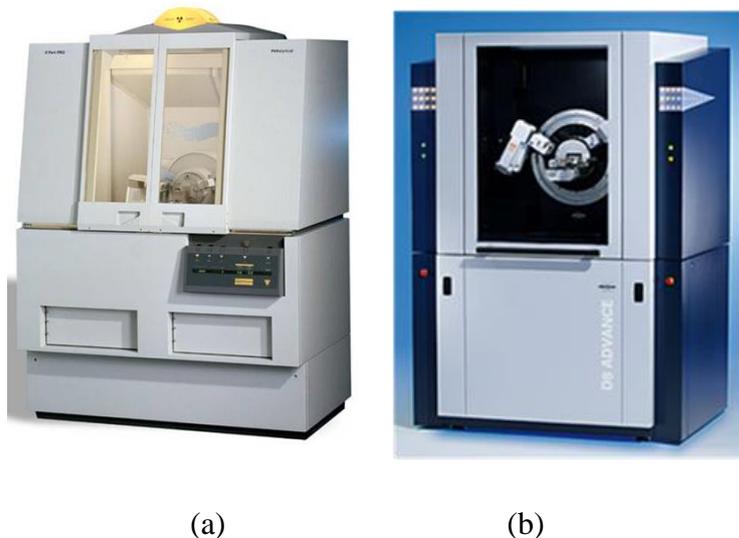
El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ecuación 2.2), que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes hkl.

En este trabajo se han utilizado dos equipos diferentes. Los patrones de difracción se han recogido en un difractómetro PHILIPS X'PERT PRO (Figura 2.6 (a)) equipado con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) y un detector de estado sólido PIXel. Las condiciones de funcionamiento han sido 40 kV y 40 mA, en configuración theta-theta. Los ensayos de textura se han realizado utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover equipado con un tubo Cr Twist, un filtro Ni ( $\lambda = 2,298 \text{ \AA}$ ), un sistema PolyCapTM (1  $\mu$  de cilindros de cristal único) para generación paralela (divergencia de 0,25°) y un detector 1-D LynxEye (longitud activa en  $2\theta$  2,7°) (Figura 2.6 (b)).

Los equipos pertenecen al Servicio General de Rayos X, SGIker, de la UPV/EHU.



**Figura 2.6. (a) Equipo de difracción de rayos X PHILIPS X'PERT PRO y (b) equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance Vantec.**

### **2.1.7. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)**

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano. El infrarrojo lejano (aprox.  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo cercano (aprox.  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas, mientras que el infrarrojo medio (aprox.  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

En este trabajo se ha empleado un espectrofotómetro infrarrojo FT/IR-4700 de Jasco, que mide la frecuencia de la luz infrarroja absorbida por un compuesto en la región del infrarrojo medio.

La Figura 2.7 muestra el esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de infrarrojos.

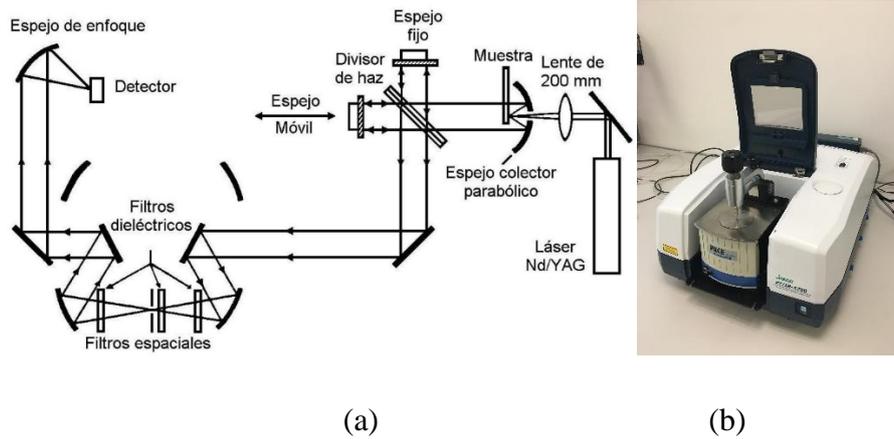


Figura 2.7. (a) Esquema de un espectrofotómetro de infrarrojo y (b) equipo FT-IR Jasco.

Los ensayos se han realizado utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada PIKE GladiATR, (Figura 2.8). Éste funciona mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de infrarrojos reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. El haz de infrarrojos se dirige a un cristal denso ópticamente con un alto índice de refracción en determinado ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal, hasta la muestra en contacto con el cristal.

En las regiones del espectro de infrarrojo en las que la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale a continuación por el extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro de infrarrojos. El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma, la cual se puede usar para generar un espectro de infrarrojos.

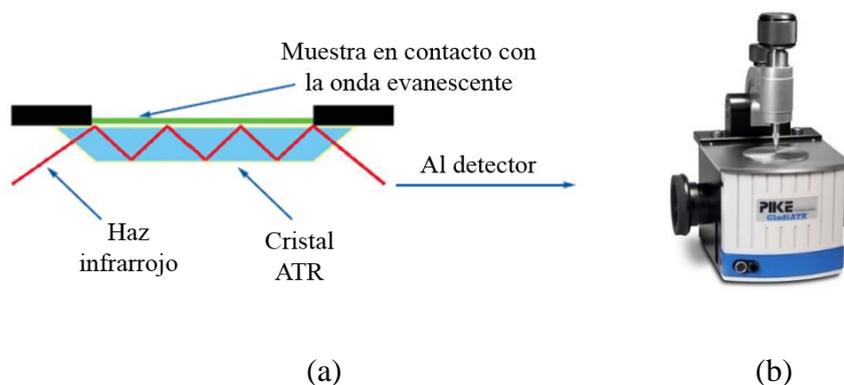


Figura 2.8. (a) Esquema de un sistema de reflexión ATR y (b) equipo GladiATR PIKE.

### 2.1.8. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial. La Figura 2.9 muestra el esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro Raman.

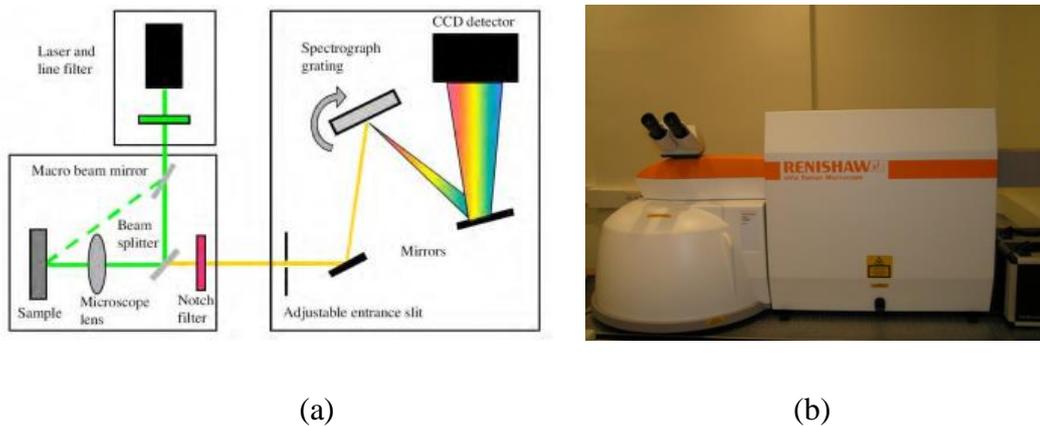


Figura 2.9. (a) Esquema de un espectrofotómetro Raman y (b) equipo Raman Renishaw.

Las medidas por microscopía Raman fueron realizadas mediante un espectrofotómetro InVia Raman de la marca Renishaw acoplado a un microscopio Leica DMLM. Para las medidas se usó un objetivo Leica 50x N Plan (apertura 0,75). Para la visualización y enfoque se utilizaron además objetivos Leica de 5x N Plan y 20x N Plan EPI. Para las medidas de 50x la resolución lateral del microscopio es de 2  $\mu$ m. Para el enfoque y búsqueda de los lugares de interés, el microscopio incorpora una pletina motorizada en XYZ, que se maneja con un trackball (bola giratoria dentro de un anillo con movimientos en los tres ejes de coordenadas, que se maneja manualmente). El espectrómetro Raman incorpora tres láseres, pero en este trabajo se ha empleado únicamente el de 514 nm de excitación de onda (láser de diodos de la marca Modulaser). Este láser tiene una potencia nominal en salida de 50 mW y de un máximo

de 25 mW sobre la muestra. La potencia irradiada sobre la muestra puede regularse mediante filtros de densidad neutra (hasta  $5 \times 10^{-4}$  %) para evitar reacciones de fotodegradación (“burning”). La calidad de los espectros Raman está garantizada ya que el equipo se calibra regularmente empleando la fuente interna de calibración mientras que la línea de  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  de un chip de silicio se utiliza para la calibración diaria. Los espectros Raman se han adquirido entre 150 y  $3500 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Se ha empleado un tiempo de integración de 20 s y el número de adquisiciones se ha fijado en 5 para obtener una buena relación señal-ruido. Se ha empleado el software Wire 3.2 (Renishaw, UK) tanto para la adquisición como para el procesado de los espectros. El equipo pertenece al laboratorio singular de multiespectroscopías acopladas de los servicios generales de investigación, SGIker, de la UPV/EHU.

### 2.1.9. Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie, así como sobre su estado de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación). La técnica XPS permite el estudio de diferentes tipos de materiales y, en general, cualquier superficie compatible con sistemas de alto vacío. Esta técnica consiste, básicamente, en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética ( $E_K$ ), la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura ( $E_L$ ) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro (Ecuación 2.3):

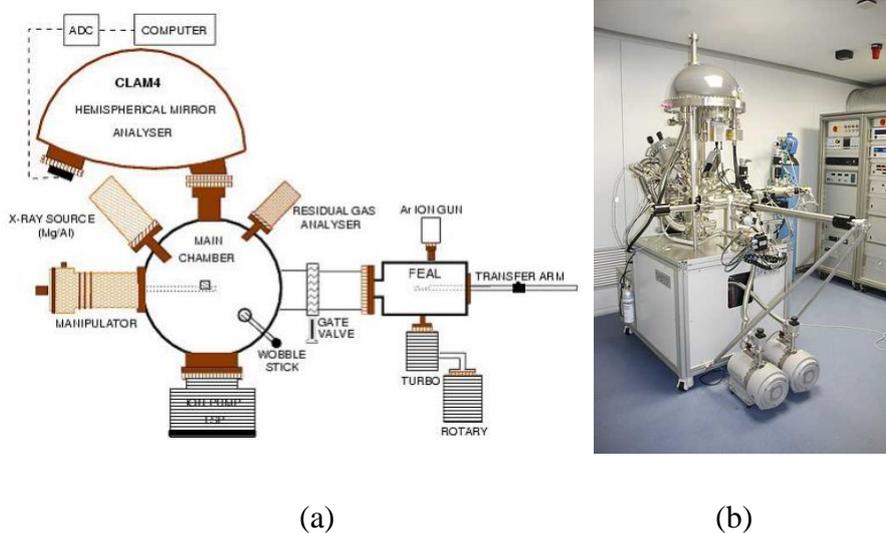
$$E_L = h\nu - E_K \quad (2.3)$$

Para ello es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (ultra high vacuum). Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos, obtenidos por bombas rotatorias de aceite.

El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

Las medidas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X de los materiales presentados en esta memoria se realizaron en un sistema SPECS (Berlin, Alemania) equipado con analizador Phoibos 150 1D-DLD y fuente radiación monocromática Al K $\alpha$  (1486,7 eV) (Figura 2.10). Todos los espectros se han calibrado a partir del pico del carbono ( $h\nu \sim 284,6$  eV). Los espectros se registran utilizando una potencia monocromatizada producida por la radiación del Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). El equipo pertenece al Servicio General de Rayos X, SGIker, de la UPV/EHU.

Se llevó a cabo un análisis inicial de los elementos presentes (análisis amplio: energía de paso 1 eV, tiempo de espera 0,1 s, energía de paso 80 eV) y se realizaron análisis detallados de los mismos con un ángulo de salida de electrones de 90° (exploración de detalle: paso energía 0,1 eV, tiempo de espera 0,1 s, energías de paso 30 y 100 eV). Los espectros se ajustaron mediante el software CasaXPS 2.3.16, que modeliza las contribuciones a una función de Gauss-Lorentz, después de una sustracción del fondo.

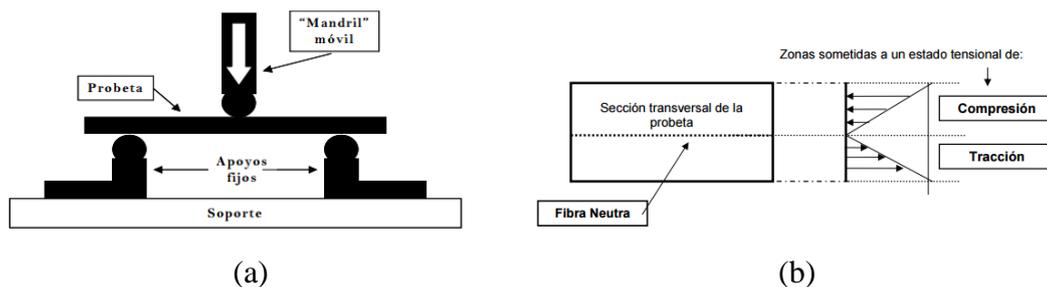


**Figura 2.10. (a) Esquema de un espectrofotómetro electrónico de rayos X y (b) Equipo XPS SPECS.**

### 2.1.10. Ensayos de flexión

Los ensayos mecánicos de flexión son una técnica de caracterización mecánica que permite conocer cuánto puede flectar un material manteniendo su rigidez y/o resistencia mecánica. Este ensayo consiste en apoyar en dos puntos (soportes) la probeta a ensayar y aplicar sobre su centro superior una carga, de manera que la probeta flexione (Figura 2.11 (a)).

Según la teoría general de la flexión<sup>5</sup>, la mitad superior de la probeta trabaja a compresión mientras que la mitad inferior lo hace a tracción. De esta forma existe una sección transversal de la probeta que no está sometida ni a esfuerzos de compresión ni de tracción. A esta sección se le denomina fibra neutra. Los esfuerzos máximos de tracción se dan en la fibra más externa de la mitad inferior de forma longitudinal, justo a medio camino entre los apoyos de la probeta (punto de aplicación de la carga) y son los responsables de la rotura de la misma (Figura 2.11 (b)).



**Figura 2.11. (a) Esquema del ensayo de flexión a tres puntos y (b) Esquema del estado tensional al que está sometida la probeta en el ensayo a flexión.**

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina universal de ensayos marca INSTRON serie 3369 (Figura 2.12), equipada con una célula de carga de 1 kN. La distancia entre apoyos es de 40 mm y la velocidad de deformación empleada en los ensayos de 2 mm/min.

<sup>5</sup> L. Ortiz Berrocal, "Resistencia de materiales". Ed. McGraw Hill. España (1994).



**Figura 2.12. Maquina universal de ensayos INSTRON 3369.**

A partir de los resultados obtenidos en este ensayo, se calcula la tensión máxima a flexión y el módulo de elasticidad a flexión.

Se define tensión a flexión (MPa) como la tensión de flexión que soporta un material hasta el momento de su rotura, y se determina a partir de la Ecuación 2.4.

$$\sigma(\text{MPa}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{F(\text{N}) \cdot L(\text{mm})}{b(\text{mm}) \cdot h^2(\text{mm}^2)} \quad (2.4)$$

donde F es la carga aplicada en N, L es la distancia entre apoyos en mm, b es el ancho de la de la pieza en mm y h es el espesor en mm

El módulo de elasticidad a flexión (MPa) se define como la capacidad de un material de sección específica, para resistir la flexión cuando tiene una carga bajo tensión y define la relación entre un esfuerzo a flexión y la tensión resultante. Se determina según la Ecuación 2.5.

$$E(\text{MPa}) = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2.5)$$

donde L es la distancia entre apoyos en mm, b es el ancho de la de la pieza en mm, h es el espesor en mm y  $\Delta P/\Delta x$  es la pendiente de la curva de tensión entre la deformación a flexión.

### 2.1.11. Ensayos de fractura

La fractura se puede dividir en tres modos de fallo, como se indica en la Figura 2.13. a) modo de apertura, b) modo de corte y c) modo de desgarre, y se indican convencionalmente con los números romanos I, II, y III, respectivamente<sup>67</sup>.

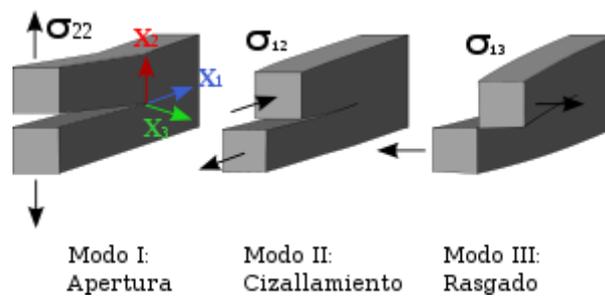


Figura 2.13. Modos de falla de fractura mecánica.

El modo I, o modo de apertura, tiene lugar cuando la tensión es aplicada normalmente al plano de la fractura, el modo II, o modo de corte, cuando existe una tensión de cortadura en el plano de fractura que desplaza los labios de la grieta en una dirección normal al frente de la misma, longitudinalmente en el plano de la fractura y en la misma dirección que el crecimiento de la grieta, y el modo III, o modo de desgarre, cuando la tensión de cortadura desplaza los labios de la grieta en una dirección paralela al frente de la misma, en dirección normal al crecimiento de la grieta<sup>8</sup>.

#### 2.1.11.1 Fractura Modo I

La mayoría de las pruebas llevadas a cabo para determinar la resistencia a la fractura son de Modo I. De entre los ensayos para determinar la resistencia en modo I destaca el llamado método de ensayo de viga con doble voladizo o DCB (Double Cantilever Beam), que utiliza una probeta (como la que se muestra la Figura 2.14.) que contiene una separación inicial en el plano medio. Esto es para tener una referencia del lugar en donde se va a producir la fisura.

<sup>6</sup> X. Zhu, J.A. Joyce, "Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and Standardization," *Engineering Fracture Mechanics*, 85, 1-46 (2012).

<sup>7</sup> P. Robinson, J.M. Hodgkinson, "Interlaminar fracture toughness," *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*, ed. J.M. Hodgkinson, 170-210, Elsevier (2000).

<sup>8</sup> D. Broek, "Elementary engineering fracture mechanism," Kluwer Academic Publishers Group, 4<sup>th</sup> edition, (1986).

Para el ensayo se ha utilizado una máquina universal de ensayos INSTRON serie 5500 con registro continuo de carga y desplazamiento de bastidor. Durante el ensayo, la probeta se carga observando el crecimiento de grieta, y registrando un gráfico de carga  $P$  (N) frente al desplazamiento de la cruceta  $\delta$  (mm). La energía de tenacidad a fractura de la interfaz es calculada a partir de la longitud de grieta propagada y la energía determinada del diagrama carga – desplazamiento de la cruceta.

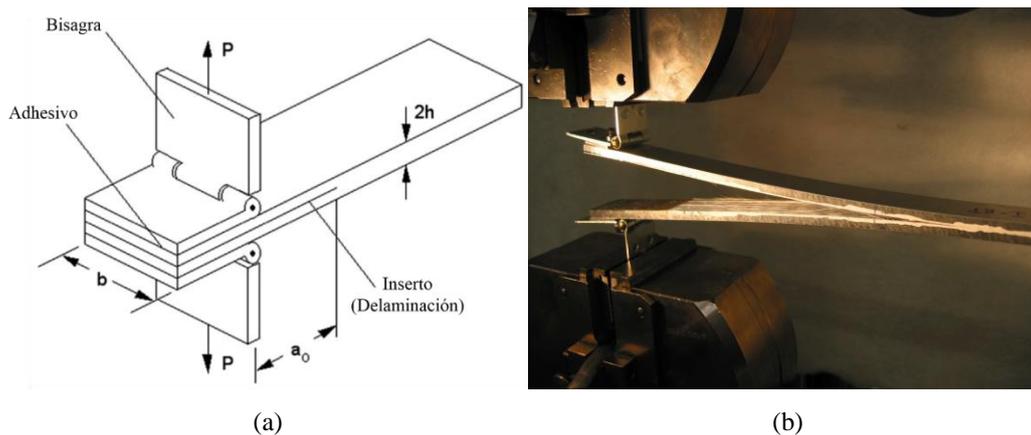


Figura 2.14. (a) Probeta viga con doble voladizo y (b) Configuración del ensayo de Modo I.

Se realiza el ensayo de tenacidad a la fractura según la norma aeronáutica AITM 1.0005, con unas dimensiones de probeta de 250 x 25 mm, una grieta generada en el extremo de las probetas de 25 mm y una velocidad de bastidor de 10 mm/min. El ensayo se para, según lo indicado en la norma, cuando la grieta se ha propagado hasta un valor de 100 mm. Para la obtención de las probetas que requiere este ensayo, se han preparado composites con 14 capas de fibra de carbono y se ha intercalado un velo en la línea media en cada caso. Para la introducción de la grieta inicial, se ha incorporado una capa de teflón en el plano medio del laminado con el fin de crear esta grieta artificialmente. Los ensayos son a condiciones de humedad y temperatura ambiente y las probetas no se acondicionan previamente.

El ensayo tiene como objetivo calcular la energía total de propagación de la grieta. Para ello hay que traccionar la probeta en la dirección de su superficie mayor, tal como se muestra en la Figura 2.14. Para calcular la energía de fractura se necesita conocer la longitud de la grieta. Esto se hace marcando dos puntos distanciados 100 mm en el perfil de la probeta.

Cuando la probeta se esté delaminando, hay que anotar el momento cuando la grieta llegue a cada uno de esos dos puntos. Estos dos puntos serán el punto inicial y final de la integración en la gráfica fuerza-desplazamiento. Para calcular la energía de tenacidad a fractura se utiliza la Ecuación 2.6.

$$G_{IC} = \frac{A}{a \cdot w} \cdot 10^6 \quad (2.6)$$

donde:

$G_{IC}$  es la tenacidad a fractura ( $J/m^2$ ), A es la energía para conseguir la propagación total de la grieta en J y se calcula a partir del área bajo la curva del diagrama carga-desplazamiento, a es la longitud de la grieta propagada (longitud final menos longitud inicial) en mm y w es el ancho de la probeta en mm.

En la Figura 2.15 se muestra el aspecto de una curva típica del ensayo de fractura en modo I.

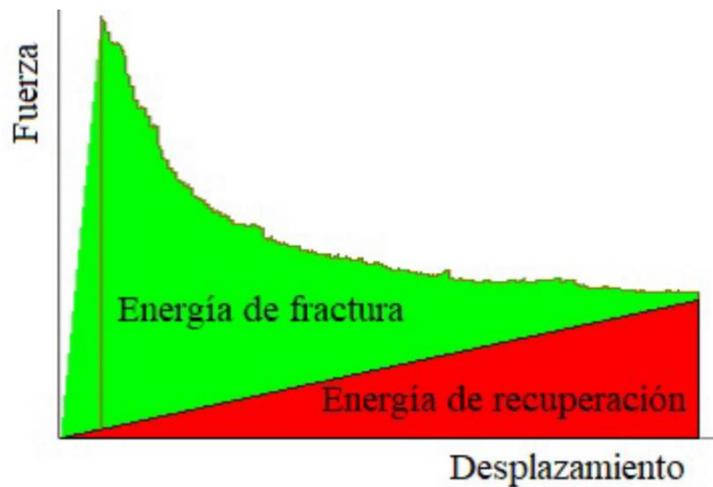


Figura 2.15. Curva típica de carga-desplazamiento del ensayo de modo I

### 2.1.11.2 Fractura Modo II

La muestra utilizada para la prueba es la misma que se ha utilizado primeramente para el ensayo en Modo I según la norma aeronáutica AITM 1.0005. El ensayo de fractura en modo II se basa, tal como se muestra en la Figura 2.16, en un ensayo de flexión en tres puntos en el que la grieta interlaminar preexistente es forzada a propagarse por los esfuerzos cortantes que aparecen en las dos superficies de la grieta. Estos cortantes se generan cuando se carga la probeta y aparece un movimiento relativo entre ambas

superficies de la grieta, causando la propagación de ésta en modo II. Para la determinación de un valor cuantitativo de la energía de fractura de la interfase, se registran la carga y el desplazamiento durante la prueba. La energía de tenacidad a la fractura de la interfaz ( $G_{IIC}$ ) se calcula utilizando la carga máxima y el desplazamiento observado en el gráfico.

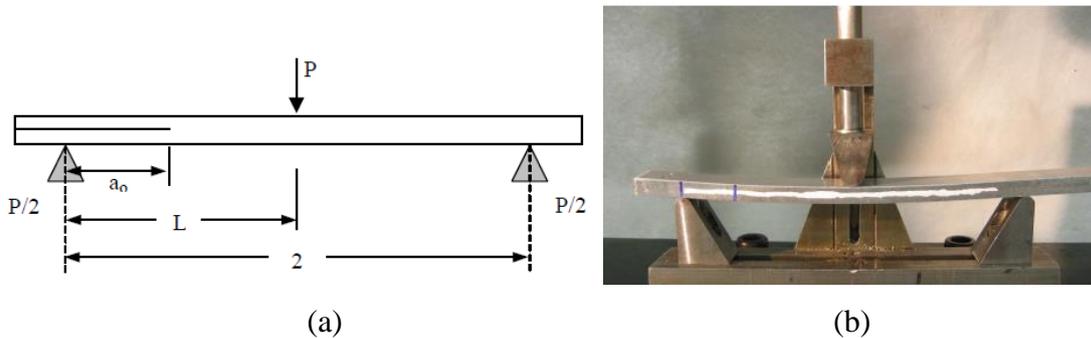


Figura 2.16. (a) Dimensiones de la probeta y (b) Configuración del ensayo de Modo II

Para calcular la energía de tenacidad a fractura se utiliza la Ecuación 2.7.

$$G_{IIC} = \frac{9 \cdot a_0^2 \cdot P^2 (C - C_{SH})}{4 \cdot w \cdot L^3 [1 + 1.5(a_0/L)^3]} \quad (2.7)$$

donde la complianza de las muestras viene dada por la Ecuación 2.8.

$$C = \delta/P \quad \text{y} \quad C_{SH} = \frac{6L + 3 \cdot a_0 - \frac{L^3}{a_0^2}}{20 \cdot whG_{13}} \quad (2.8)$$

donde  $G_{IIC}$  es la energía de tenacidad a fractura ( $J/mm^2$ ),  $G_{13}$  es el módulo de cizalla interlaminar,  $a_0$  es la longitud de grieta inicial,  $P$  es la carga crítica para iniciar la grieta,  $\delta$  es el desplazamiento de la cruceta en el momento del inicio de la delaminación de la grieta,  $w$  es la anchura de la muestra,  $h$  es el espesor y  $L$  es la longitud entre un apoyo y el punto donde se ejerce la carga.

### 2.1.12. Ensayos frente al fuego en cono calorimétrico

El cono calorimétrico es un ensayo que simula diferentes escenarios de incendio a escala de laboratorio. En la Figura 2.17 se muestra el equipo de cono calorimétrico.



**Figura 2.17. Dispositivo del cono calorimétrico.**

El ensayo realizado a los materiales desarrollados en esta memoria es el de reacción al fuego de los materiales, denominado desprendimiento del calor, producción de humos y pérdida de masa - Parte 1: Método del cono calorimétrico según la norma ISO 5660-1:2015.

Esta parte de la norma ISO 5660 especifica un método para calcular la tasa de calor desprendida de una muestra expuesta, en orientación horizontal, a niveles de irradiación externa en forma de cono de entre  $0 \text{ kW/m}^2$  y  $100 \text{ kW/m}^2$ , con un flujo de aire controlado y expuesta a un encendedor externo. La tasa de calor desprendida es determinada por la medida del consumo de oxígeno y la tasa de flujo de la combustión del producto. El tiempo de ignición (llama sostenida  $> 10 \text{ s}$ ) también se mide en este ensayo.

Las muestras se envuelven con un film de aluminio de  $0,04 \text{ mm}$  de espesor, cubriendo la cara inferior y los lados de la muestra, con la cara brillante hacia la muestra, dejando libre una superficie expuesta de  $88,4 \text{ cm}^2$ . El conjunto se coloca en un portamuestras con capas de fibra refractaria de  $13 \text{ mm}$  de espesor, y con un marco retenedor sujeto al portamuestras para evitar que se mueva la muestra durante el ensayo.

Antes de la realización de los ensayos, las muestras se han acondicionado a temperatura de  $23 \pm 2$  °C, y humedad relativa de  $50 \pm 5$  % hasta alcanzar una masa constante que no difiera en más de 0,1 g.

Las medidas se realizaron con un flujo de calor de  $20 \text{ kW/m}^2$  y se colocaron a la misma distancia de la resistencia del cono (25 mm) con una orientación horizontal.

Los parámetros que se recogen del ensayo son los siguientes:

- Tiempo al que se produce llama sostenida expresados en segundos ( $t_{ig}$ ).
- Tiempo al que se extingue la llama sostenida expresados en segundos ( $t_{fo}$ ).
- Calor de combustión neto o calor total emitido (THR) expresados en megajulios por kilogramo (MJ/kg). Estos parámetros nos muestran en que tiempo la muestra emite una mayor cantidad de calor.
- Velocidad de emisión de calor (HRR) por unidad de área expresado en ( $\text{kW/m}^2$ ). En los resultados aparece tabulado a distintos tiempos en segundos, 60, 180 y 300 s. HRR (peak) corresponde a la máxima velocidad de emisión de calor.

### **2.1.13. Ensayos Antibacteria**

Los ensayos antibacteria se han realizado utilizando un kit Microinstant ® CCA Coliforms Chromogenic Agar (ISO) (Figura 2.18). Este es un medio selectivo y diferencial para la detección de coliformes totales y E. coli en muestras de aguas por el método de membrana filtrante. La muestra de agua se filtra a través de una membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, validada de acuerdo a la norma ISO 7704:1985, y la membrana se deposita boca arriba sobre una placa conteniendo el medio ACC, procurando que no se formen burbujas ni arrugas. Se incuba la placa con la membrana durante 18-24 horas a  $36 \pm 2$  °C. Si a las 18 h aparecen colonias rojas o incoloras se prolonga la incubación hasta 24 h para incluir posibles reacciones tardías de  $\beta$ -galactosidasa o de  $\beta$ -glucuronidasa. Después del período de incubación, se cuentan las colonias de coloración desde rosa asalmonado a rojo como bacterias Coliformes distintas a E. coli y las que tienen colores desde azul oscuro a violeta como E. coli. El recuento de bacterias Coliformes totales corresponde a la suma de las colonias de color rosa asalmonado a rojo y las colonias azul oscuro a violeta.

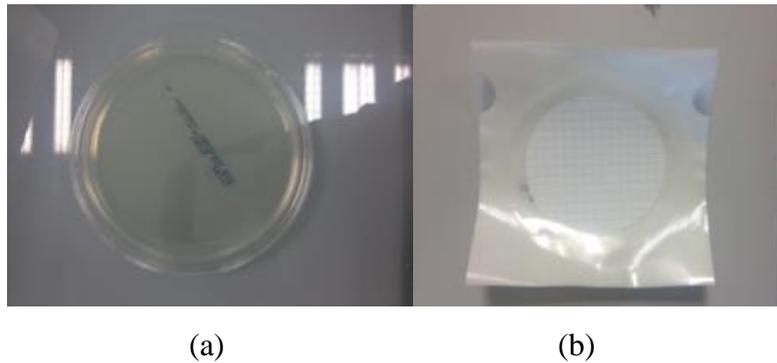


Figura 2.18. Kit microinstant CCA coliforms chromogenic agar. (a) Cultivo y (b) filtro.

## 2.2. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MATERIALES

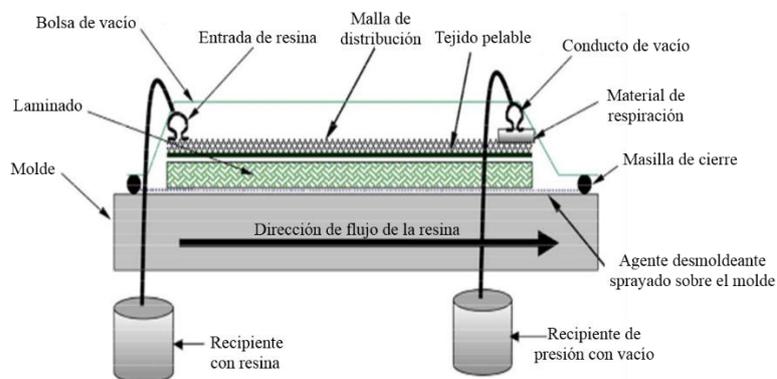
### 2.2.1. Proceso de infusión

Este proceso de transformación se encuentra incluido en las técnicas de moldeo líquido de materiales compuestos (LCM). Consiste en la impregnación de una o varias capas de refuerzo situadas en un molde, que es cubierto por una membrana flexible o una bolsa de vacío. La resina es forzada a entrar en el molde mediante la acción de vacío, impregnando el refuerzo. El vacío permite, por un lado, aumentar la fuerza impulsora de la resina y, por otro, extraer el aire inicialmente atrapado entre capas de refuerzo, compactando las capas y reduciendo así la posibilidad de producirse defectos en la pieza final debidos a la presencia de aire ocluido. También se evitan cambios de orientación del laminado durante el curado, se reduce la humedad y se optimiza el contenido de matriz en el material compuesto. La diferencia de presión entre el interior y el exterior de la bolsa determina la fuerza de cierre sobre el laminado. Esto permite conseguir materiales compuestos con mejores propiedades físicas y mecánicas. Gracias a la infusión se pueden fabricar piezas de alta calidad con porcentajes de fibra de hasta 60 % en peso, a un coste relativamente bajo, ya que con la infusión se facilita la impregnación de tejidos de gran gramaje o elevado espesor. Además, este proceso brinda la posibilidad de fabricar grandes piezas en tiempos relativamente cortos.

La infusión es un proceso muy versátil en el que se pueden emplear gran variedad de tipos de fibras y de resinas. Los aspectos a tener en cuenta con respecto a la matriz en este proceso son:

- *Viscosidad.* La resina fluirá mejor cuanto más baja sea su viscosidad, aunque viscosidades muy bajas pueden provocar la entrada de aire al laminado. Si es muy elevada la viscosidad, los tiempos de llenado son elevados y pueden generar zonas secas de resina por insuficiente impregnación.
- *Tiempo de gel.* En función de la extensión de la pieza a laminar se necesitará poseer un tiempo de gel mayor o menor, con la intención de que todas las fibras queden adecuadamente impregnadas.
- *Reactividad.* La buena polimerización de la resina proporciona laminados con mejor calidad, en caso contrario aparecerán defectos en el laminado. Otro aspecto a tener en cuenta es que la resina tiene que tener una baja exotermia ya que la generación de calor elevado puede conllevar inhomogeneidades en el proceso de curado.

En la Figura 2.19 se muestra un esquema del proceso de infusión:



**Figura 2.19. Esquema del proceso de infusión.**

Los diferentes elementos para realizar este proceso, los cuales son fungibles requeridos para el proceso, son:

- *Tejidos pelables (peel-plies).* Es el primer tejido que se coloca después de la última capa del laminado. Este elemento facilita la extracción de los materiales fungibles del laminado. Poseen un hilo de diferente color para poder identificarlo sobre la pieza

una vez curada. Una vez acabado el curado de la pieza, es el material que se extrae para eliminar el exceso de resina que pueda haber quedado sobre el laminado.

- *Films separadores y films sangradores desmoldeantes.* Los films separadores son utilizados para separar el laminado del resto de materiales del proceso de vacío. Los films sangradores son los mismos films separadores pero perforados siguiendo un patrón establecido, que permiten evacuar el exceso de resina existente en el laminado.
- *Manta de absorción/aireación.* Son tejidos sintéticos no entramados, constituidos de fibras de poliésteres reciclados que permiten circular el aire atrapado por todo el interior de la bolsa hacia algún orificio de salida, y actúan como absorbentes del exceso de resina que emana por acción de la presión de compactación.
- *Film de nylon para bolsa de vacío.* Los films de bolsa de vacío son los encargados de sellar todo el laminado, incluido el resto de fungibles anteriormente mencionados. Una vez sellados se realiza el vacío en el interior de la membrana creada sobre el laminado. El film debe de poseer buenas propiedades de elongación para que se adapte bien a la geometría de la pieza que se pretende realizar.
- *Masillas de cierre (tacky-tape).* Se utilizan para sellar el molde y la bolsa de vacío.
- *Las mangueras.* Elemento que conecta las ventosas con el equipo de vacío. Éstas deben poseer un diámetro acorde al volumen de aire que deseamos extraer.
- *Conectores.* Elemento que conecta la manguera con el interior del laminado. Se trata de un cono de teflón y su ubicación en el molde debe ser en una zona donde los posibles fallos queden ocultos.
- *Las trampas de resina o filtros decantadores.* son mecanismos que evitan que los excesos de resina que fluyen por las mangueras lleguen al sistema de vacío, previniendo su inutilización.

Una desventaja del proceso de infusión es el tiempo relativamente largo de preparación de los fungibles, especialmente del sellado de la bolsa de vacío. Por lo tanto, este método sólo es adecuado para la producción de pequeñas series. Es un proceso ampliamente utilizado en distintos sectores industriales como es el caso del sector naval, para la fabricación de cascos de embarcaciones de altas prestaciones (Figura 2.20), y en la fabricación de palas eólicas.



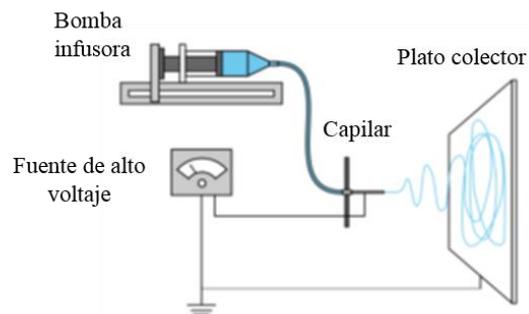
**Figura 2.20. Fabricación de embarcaciones mediante el proceso de infusión.**

### **2.2.2. Electrohilado**

El proceso de electrohilado o electrospinning es una técnica versátil y muy eficaz para producir nanofibras de forma continua. Normalmente, el polímero se disuelve en uno o varios disolventes orgánicos para obtener disoluciones homogéneas. Es importante que la disolución sea completa para evitar el taponamiento del capilar durante el proceso. Esta disolución se inyecta, generalmente, desde una única boquilla, que puede ser una jeringa o un cono, a una velocidad de alimentación controlada. Entonces se aplica un alto voltaje, entre 10 y 50 kV, para generar un elevado campo eléctrico entre dos electrodos a una distancia entre 10 y 30 cm.

Cuando se aplica este campo eléctrico, las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del capilar. A medida que la intensidad del campo eléctrico aumenta, la gota se alarga hasta crear una forma cónica conocida como cono de Taylor. La fuerza del campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la disolución, dominadas por la tensión superficial, y se genera un haz o jet del polímero como resultado de esta inestabilidad, que comienza a moverse desde la punta del capilar en la dirección del campo eléctrico hasta el plato colector. En este viaje, el haz de la solución polimérica se alarga debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo haz. En el transcurso del desplazamiento, el haz se alarga y se evapora el disolvente para dar como resultado una fibra de dimensiones micro o nanométricas depositada al azar sobre el sustrato. Este haz de fibras se recoge como un mat de fibras, o se puede hilar en el colector que se encuentra unido a tierra o cargado opuestamente.

El típico esquema de la técnica de electrospinning, (Figura 2.21), consta de un capilar a través del cual la disolución polimérica es expulsada (aguja, cono, etc.), y una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos, los cuales deben conectarse uno al lugar de salida de la disolución y otro directamente al plato colector (lámina de metal conductor, mandril rotatorio, etc.) donde se depositarán las fibras después de la evaporación del disolvente.



**Figura 2.21. Esquema típico de un proceso de electrospinning.**

En función de los parámetros del equipo y/o las características de la disolución polimérica, se han podido observar diferentes morfologías en las fibras, tales como láminas, tubos y esferas. Estas fibras pueden, a su vez, incorporar una gran diversidad de otros componentes, tales como materiales inorgánicos, que doten a las mismas de nuevas propiedades y que den lugar a materiales híbridos.

Existen diversos parámetros que pueden clasificarse en parámetros de disolución y parámetros de procesado, y que están muy relacionados con las propiedades y características de las fibras obtenidas por medio del electrospinning, por lo que su control durante el proceso es indispensable. En el presente trabajo, esta etapa de optimización de los diversos parámetros de disolución y procesado no ha sido objeto de estudio ya que el principal objetivo del mismo es evaluar la influencia de los velos de nanofibras en las propiedades mecánicas del composite. Sin embargo, a continuación se describen los principales parámetros que deberían tenerse en cuenta en un futuro estudio más exhaustivo del proceso.

Los parámetros de la disolución incluyen la concentración de la disolución, la viscosidad, el peso molecular del polímero, la conductividad, la tensión superficial, etc. La velocidad de alimentación de la disolución, la temperatura y la humedad del proceso,

la tensión aplicada, la distancia entre los electrodos y el diseño del colector son parámetros de procesamiento típicos que también influyen en la morfología de las fibras.<sup>9</sup>

La concentración de la disolución es uno de los parámetros que determina el tamaño y la morfología de las fibras. La concentración de polímero en la disolución tiene influencia tanto en la viscosidad como en la tensión superficial de la misma. La viscosidad está relacionada con el grado de enredo de las cadenas poliméricas: si las cadenas están menos enredadas, la disolución tendrá una menor viscosidad y viceversa. El diámetro de las fibras tiende a aumentar con la viscosidad. Si la disolución está muy diluida las fibras de polímero se rompen en gotas antes de llegar al plato colector debido al efecto de tensión superficial. De igual forma, si la disolución está muy concentrada entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la disolución a través del capilar.

Otro de los parámetros a tener en cuenta es la tensión superficial. Ésta intenta reducir el área superficial por unidad de masa, cambiando los haces o jets por esferas. Al aplicar el alto voltaje lo que se busca es aumentar la superficie oponiéndose a la formación de estructuras defectuosas o "beads" y favoreciendo la formación de jets más delgados. Al disminuir la tensión superficial de la disolución se pueden obtener fibras sin presencia de defectos. La tensión superficial depende del polímero y del disolvente.

La conductividad de la disolución tiene influencia sobre el diámetro de fibra obtenido. Un aumento de la conductividad eléctrica conlleva una reducción del diámetro de las fibras, mientras que cuando la conductividad es baja, se observa un alargamiento insuficiente del haz, lo que impide una producción de fibras uniformes. La adición de sales a la disolución incrementa la conductividad y, por consiguiente, la fuerza eléctrica para que el haz se estire, lo que promueve una reducción del diámetro de las fibras.

El disolvente cumple dos funciones dentro del proceso de electrospinning; en primer lugar disolver las moléculas de polímero para poder formar el haz con el campo eléctrico y, en segundo lugar, transportar las moléculas de polímero disueltas hasta el colector. Es por ello que la constante dieléctrica del disolvente tiene gran influencia en

---

<sup>9</sup> H. Fong, I. Chung, D.H. Reneker, "Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning," *Polymer*, 40, 4585-4592 (1999).

el proceso ya que, generalmente, una disolución con buenas propiedades dieléctricas reduce la formación de defectos y el diámetro de fibra resultante.

Por otro lado están los parámetros relacionados con el proceso. El voltaje es uno de los parámetros críticos. Algunos autores afirman que aplicar voltajes altos hace que más fluido se transporte en el haz, lo que da lugar a fibras con mayores diámetros<sup>10</sup>. Otros afirman que un incremento en la aplicación del voltaje disminuye el diámetro de las nanofibras y aumenta la probabilidad de obtener fibras con defectos (beads)<sup>11</sup>. Lo cierto es que en la mayoría de los casos, un voltaje alto permite un estiramiento mayor de la disolución debido a la presencia de un fuerte campo eléctrico y mayor fuerza de coulomb en el haz. Todos estos factores promueven una reducción en el diámetro de las fibras. La influencia del voltaje depende además de las propiedades viscoelásticas del material base, por lo que es importante analizar el comportamiento para cada polímero con su respectivo disolvente.

El flujo de salida determina la cantidad de disolución disponible para el proceso de electrospinning. Un flujo de salida menor podría ser beneficioso ya que el disolvente tendría más tiempo para evaporarse evitando la formación de defectos en las fibras<sup>12</sup>. Cuando el flujo de salida se incrementa ocurre un incremento en el diámetro de las fibras y, posiblemente, en el tamaño de los defectos<sup>13,14</sup>. Para obtener un cono de Taylor estable se debería de mantener un valor mínimo de volumen de disolución a la salida del capilar.

Dependiendo de las propiedades de la disolución el efecto de la variación de la distancia entre la punta de la aguja y el plato colector puede, o no, tener efecto en la morfología de las fibras. Al trabajar con distancias muy grandes, las fibras electrohiladas podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro

---

<sup>10</sup> Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites," *Composites Science and Technology*, 63, 2223-2253 (2003).

<sup>11</sup> J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B. Tan, "The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles", *Polymer*, 42, 261-272 (2001).

<sup>12</sup> X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, J. Sheng, "Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning," *Polymer International*, 53, 1704-1710 (2004).

<sup>13</sup> X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B.S. Hsiao, B. Chu, "Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes," *Polymer*, 43, 4403-4412 (2002).

<sup>14</sup> C. Ribeiro, V. Sencadas, J.L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Méndez "Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(Vinylidene Fluoride) Electrospun Membranes," *Soft Materials*, 8, 274-287 (2010).

pequeño<sup>15</sup>. Se requiere una distancia mínima para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el plato colector, con distancias muy grandes o demasiado pequeñas se ha observado la aparición de beads<sup>16</sup> o fibras húmedas que promueven la obtención de fibras aplanadas o con forma de cintas. La mayoría de los autores coinciden en que utilizando mayores distancias, la disolución tendrá mayor tiempo de recorrido, lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras antes de depositarse en el plato colector<sup>17</sup>.

Por último, hay que tener en cuenta la influencia de la humedad en las fibras obtenidas por medio de la técnica de electrospinning, ya que algunos autores han descrito la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras debido al aumento en la humedad<sup>18</sup>. Al trabajar en un ambiente con alta humedad, el agua condensada en la superficie de las fibras puede tener influencia en la morfología de las mismas, especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles<sup>19,20</sup>. La humedad en el ambiente puede determinar la velocidad de evaporación del disolvente en la disolución. A humedad relativa baja, un disolvente volátil podría evaporarse muy rápido. Por su parte, la temperatura puede incrementar la velocidad de evaporación y puede ocasionar una reducción en la viscosidad de la disolución. Dependiendo de los parámetros y algunas características del ambiente, las fibras pueden tener diversas formas y tamaños.

Una de las mayores desventajas de la técnica de electrospinning como medio para crear nanofibras poliméricas es la baja velocidad de producción usando sistemas de aguja única, que se limitan a unos pocos gramos por hora. Sin embargo, recientemente se han desarrollado varias tecnologías que abordan esta cuestión.

---

<sup>15</sup> D. Li, Y. Wang, Y. Xia, "Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays," *Nano Letters*, 3, 1167-1171 (2003).

<sup>16</sup> C.S. Ki, D.H. Baek, K.D. Gang, K.H. Lee, I.C. Um, Y.H. Park, "Characterization of Gelatin Nanofiber Prepared from Gelatin-Formic Acid Solution," *Polymer*, 46, 5094-5102 (2005).

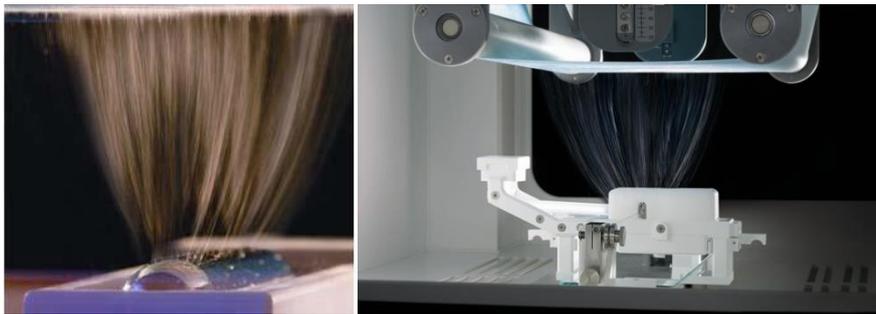
<sup>17</sup> H. Kang, Y. Zhu, Y. Jing, X. Yang, C. Li, "Fabrication and Electrochemical Property of Ag-Doped SiO<sub>2</sub> Nanostructured Ribbons," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 356, 120-125 (2010).

<sup>18</sup> C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, B.D. Chase, J.F. Rabolt, "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process," *Macromolecules*, 37, 573-578 (2004).

<sup>19</sup> S. Megelski, J.S. Stephens, D.B. Chase, J.F. Rabolt, "Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers," *Macromolecules*, 35, 8456-8466 (2002).

<sup>20</sup> M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J.H. Wendorff, "Nanostructured Fibers Via Electrospinning," *Advanced Materials*, 13, 70-72 (2001).

El electrospinning de superficie líquida libre<sup>21</sup> utiliza una cabeza de electrospinning sin boquilla en lugar de un sistema basado tradicionalmente en boquillas. Este proceso tiene una gran capacidad de producción en masa. Utiliza un electrodo rotatorio de electrospinning que es capaz de generar simultáneamente numerosos jets a partir de la disolución de polímero y se pueden producir capas de nanofibras a alta velocidad cuando la disolución de polímero se expone a un campo eléctrico alto (Figura 2.22). Esta tecnología es la empleada por el equipo Nanospider® utilizado para producir los velos empleados en este trabajo.



**Figura 2.22. Nuevas tecnologías de producción de nanofibras, electrospinning sin boquilla con una cabeza giratoria.**

---

<sup>21</sup> N.A.M. Barakat, M.A. Kanjwal, F.A. Sheikh, H.Y. Kim, "Spider-Net within the N6, PVA and PU Electrospun Nanofiber Mats Using Salt Addition: Novel Strategy in the Electrospinning Process," *Polymer*, 50, 4389-4396 (2009).



# Capítulo 3

---

## **Control de la generación de tensiones residuales en los materiales compuestos a través del control del curado**



### 3.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado, los materiales termoestables están siendo ampliamente utilizados en el mercado como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, especialmente útiles para aplicaciones exigentes y sectores de alta tecnología. Dentro de este grupo, las resinas epoxi son una de las resinas termoestables más versátiles, ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones, como matrices en materiales compuestos reforzados, adhesivos en la industria aeroespacial, revestimientos superficiales, etc., como consecuencia de sus buenas propiedades mecánicas, resistencia química y resistencia adhesiva. Con el fin de lograr las propiedades finales deseables, la cinética de curado y los cambios en los estados físicos que sufren estas resinas durante el mismo deben ser controlados<sup>1</sup>.

La selección de un proceso de curado adecuado es importante, ya que el ciclo de curado no sólo puede afectar a la velocidad de reacción y los estados físicos durante el curado, sino también cambiar las diferentes reacciones químicas que pueden tener lugar. Por ello, el conocimiento de la cinética de curado y de los cambios en los estados físicos de la resina durante el curado es crucial para el control y la optimización de las propiedades finales del material<sup>2</sup>. Estas transformaciones están determinadas por el proceso de reacción epoxi/endurecedor por lo tanto, es necesario entender el proceso de curado y su influencia en las propiedades finales de la matriz.

Una fabricación incorrecta de los composites de matriz polimérica puede dar lugar a defectos estructurales y geométricos o dimensionales. En la mayoría de los casos estos problemas son causados- por un diseño incorrecto del proceso de curado en términos de ciclo térmico. Las inconformidades geométricas y dimensionales, las cuales pueden comprometer el montaje de las piezas, se manifiestan en la variación entre las condiciones reales y nominales, y son causadas por fenómenos que ocurren durante el calentamiento y/o enfriamiento del molde. De hecho los defectos estructurales, como la degradación de la resina y el fallo de los componentes, tienen su origen en fenómenos

---

<sup>1</sup> B.A. Rozenberg, "Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines," *Advances in Polymer Science*, ed. K. Dušek, vol. 75, 113–165 (Springer Berlin Heidelberg, (1985).

<sup>2</sup> M.T. Aronhime, J.K. Gillham, "Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems," *Epoxy Resins and Composites III*, ed. K. Dušek, 83–113, (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (1986).

que ocurren durante el calentamiento, el mantenimiento en la etapa de alta temperatura y la fase de enfriamiento.

El estudio de los problemas de procesado relacionados con los materiales compuestos termoestables es especialmente crítico para los componentes de alto espesor. Desafortunadamente, las condiciones de procesado para compuestos gruesos no son bien conocidas. Además, los laminados de alto espesor presentan otros problemas, relacionados con la no uniformidad del proceso de curado. El ciclo de curado recomendado por el fabricante es, a menudo, inadecuado para los materiales compuestos gruesos, debido a efectos desfavorables, tales como altos gradientes de temperatura y generación de calor. El problema más habitual es un exceso de temperatura consecuencia de la reacción química exotérmica de la resina. La distribución de la temperatura en la pieza durante el proceso de curado depende de dos factores, la cantidad de potencia de calefacción suministrada y la cantidad de calor generada por la reacción de curado químico. Este último factor, junto con una baja conductividad térmica de la resina, puede conducir a temperaturas localizadas excesivamente altas que pueden elevarse a niveles que causen la degradación del material<sup>3</sup>. Por otra parte, el gradiente de temperatura y el de grado de curado se acentúan con el aumento del espesor de la pieza. Esto da como resultado un curado no homogéneo y un aumento de las tensiones térmicas residuales en la pieza que conducen a una inhomogeneidad de las propiedades mecánicas<sup>4</sup>. Este problema se hace más importante, evidentemente, a medida que el espesor del componente aumenta<sup>5-9</sup>.

---

<sup>3</sup> S.C. Joshi, X.L. Liu, Y.C. Lam, "A Numerical Approach to the Modeling of Polymer Curing in Fibre-Reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, 59, 1003–1013 (1999).

<sup>4</sup> F. Dai, "Understanding residual stresses in thick polymer composite laminates," *Residual Stresses in Composite Materials*, ed. M. Shokrieh, 311-349, Woodhead Publishing (2014).

<sup>5</sup> J.H. Choi, D.G. Lee, "Expert Cure System for the Carbon Fiber Epoxy Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, 29, 1181–1200 (1995).

<sup>6</sup> S.R. White, H.T. Hahn, "Cure Cycle Optimization for the Reduction of Processing-Induced Residual Stresses in Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, 27, 1352–1378 (1993).

<sup>7</sup> B. Joseph, F.W. Hanratty, J.L. Kardos, "Model Based Control of Voids and Product Thickness during Autoclave Curing of Carbon/Epoxy Composite Laminates," *Journal of Composite Materials*, 29, 1000–1024 (1995).

<sup>8</sup> E. Poodts, G. Minak, L. Mazzocchetti, L. Giorgini, "Fabrication, process simulation and testing of a thick CFRP component using the RTM process," *Composites Part B Engineering*, 56, 673–680 (2014).

<sup>9</sup> N.M. Barkoula, B. Alcock, N.O. Cabrera, T. Peijs, "Kinetics and Modeling of Curing Behavior for Two Different Prepregs Based on the Same Epoxy Precursor: A Case Study for the Industrial Design of Thick Composites," *Polymer Composites*, 34, 1506–1514 (2013).

En consecuencia, se hace necesario investigar el proceso de curado de un componente con el objetivo de alcanzar un ciclo de curado óptimo. Tal estudio pueden realizarse eficazmente mediante modelos numéricos ya que son más generales y aplicables a una gama más amplia de problemas que las soluciones analíticas. Para las resinas termoestables, el grado de curado, la temperatura, la velocidad de reacción y la velocidad de generación de calor son mutuamente dependientes, por lo que el modelizado de elementos finitos del proceso de curado requerirá de un procedimiento iterativo de ajuste que tenga en cuenta la cinética de reacción y la combine con el análisis de la transferencia de calor. El modelizado de procesos combinado con la validación experimental permitirá una mejor comprensión de los procesos de curado y la influencia de los parámetros críticos<sup>10-15</sup>.

A lo largo de este capítulo, se estudia la cinética de curado de una resina epoxi con un agente de curado tetrafuncional, y la relación entre los parámetros del proceso de curado y la temperatura final y el grado de conversión alcanzado en la red termoestable obtenida, en función de los diferentes espesores que pueda tener la pieza. El objetivo de este estudio es obtener una comprensión fundamental del proceso de curado de los materiales compuestos epoxídicos de elevado espesor, con el fin de predecir la distribución de la temperatura y el comportamiento de curado del termoestable y desarrollar un modelo transitorio/temporal de elementos finitos que permita simular el ciclo de curado para una pieza modelo cilíndrica de gran espesor.

---

<sup>10</sup> J. Zhang, "Effect of Cure Cycle on Curing Process and Hardness for Epoxy Resin," *eXPRESS Polymer Letters*, 3, 534–541 (2009).

<sup>11</sup> X.L. Liu, I.G. Crouch, Y.C. Lam, "Simulation of Heat Transfer and Cure in Pultrusion with a General-Purpose Finite Element Package," *Composites Science and Technology*, 60, 857–864 (2000).

<sup>12</sup> H.C. Park, N.S. Goo, K.J. Min, K.J. Yoon, "Three-Dimensional Cure Simulation of Composite Structures by the Finite Element Method," *Composite Structures*, 62, 51–57 (2003).

<sup>13</sup> N. Rabearison, Ch. Jochum, J.C. Grandidier, "A FEM Coupling Model for Properties Prediction during the Curing of an Epoxy Matrix," *Computational Materials Science*, 45, 715–724 (2009).

<sup>14</sup> J.H. Oh, D.G. Lee, "Cure Cycle for Thick Glass/Epoxy Composite Laminates," *Journal of Composite Materials*, 36, 19–45 (2002).

<sup>15</sup> D. Rouison, M. Sain, M. Couturier, "Resin Transfer Molding of Natural Fiber Reinforced Composites: Cure Simulation," *Composites Science and Technology*, 64, 629–644 (2004).

## 3.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1. Materiales

Se ha utilizado una resina epoxi bifuncional de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) suministrada por Sigma-Aldrich, con un peso equivalente de 175-180 g/equiv y una relación hidroxilo/epoxi,  $n$ , de 0,03. El agente de curado, 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) suministrado por Sigma-Aldrich, es una amina aromática difuncional sólida con un peso molecular de 198 g/mol y un peso equivalente de amina de 49,5 g/mol. La Figura 3.1 (a y b) muestran la estructura química de la resina epoxi y la amina. Previo a su utilización, la resina epoxi DGEBA se ha colocado en un horno a 80 °C durante una noche para eliminar cualquier traza de agua presente. Aparte de esto, tanto la resina DGEBA como la amina, se han utilizado tal como se recibieron, sin purificación.

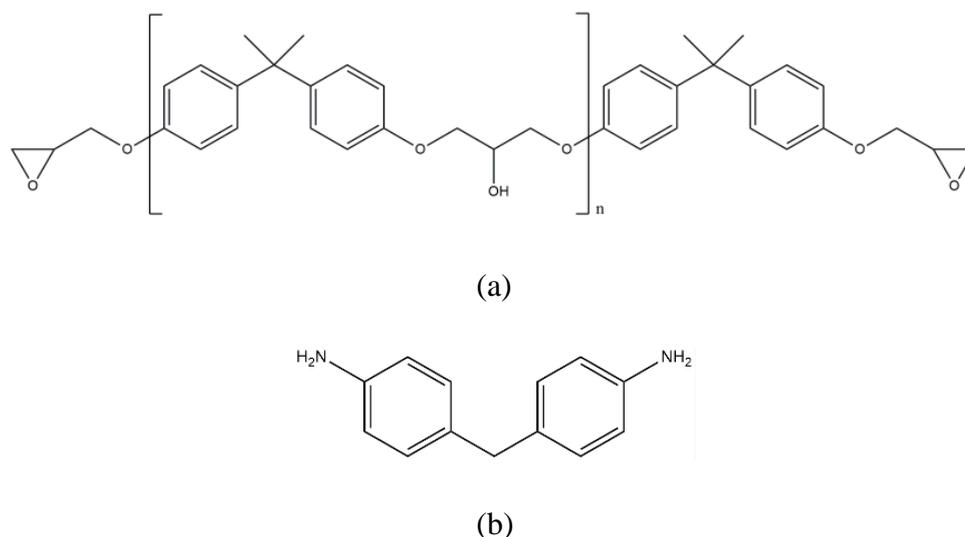


Figura 3.1. Estructuras químicas de: (a) resina epoxi DGEBA y (b) 4,4'-diaminodifenilmetano.

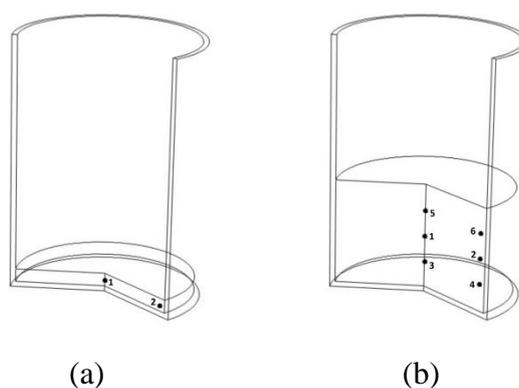
### 3.2.2. Preparación de muestra

Las formulaciones de epoxi-amina se han preparado utilizando una mezcla estequiométrica entre la resina DGEBA y la amina, agitando la mezcla vigorosamente durante 10 min a 80 °C<sup>16-18</sup>.

<sup>16</sup> J.M. Laza, J.L. Vilas, M.T. Garay, M. Rodríguez, L.M. León, "Dynamic Mechanical Properties of Epoxy-Phenolic Mixtures," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43, 1548–1555 (2005).

La validación experimental del modelo desarrollado se ha llevado a cabo mediante el estudio de la temperatura alcanzada por el sistema DGEBA-DDM cuando es sometido a varias condiciones de tiempo y temperatura de curado. Se han vertido diferentes cantidades de la mezcla DGEBA-DDM sin reaccionar en vasos de Pyrex con unas dimensiones de 70 mm de altura y 67 mm de diámetro, dando como resultado sistemas de 0,5 y 4 cm de espesor. Se han situado en diferentes lugares dentro de las muestras termopares conectados a un sistema de adquisición de datos para monitorizar la temperatura en función del tiempo y así determinar la variación de temperatura dentro del sistema DGEBA-DDM durante el proceso de curado. Posteriormente, las muestras se han introducido en un horno a diferentes temperaturas, 90, 120 y 150 °C y se han registrado los perfiles de temperatura en diferentes puntos dentro de la mezcla DGEBA-DDM para poder compararlos con los resultados simulados. Se ha asumido que los termopares no han generado ninguna perturbación térmica en el sistema.

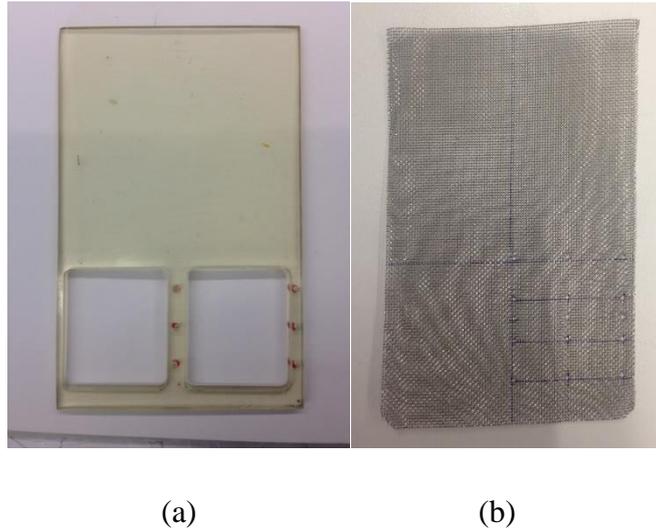
Para la ubicación precisa de los termopares en los puntos específicos seleccionados que se muestran en la Figura 3.2, se ha utilizado una malla metálica o polimérica como sujeción para los termopares, Figura 3.3 y Figura 3.4, con el fin de comprobar si existe algún efecto de conductividad térmica debido a la malla utilizada. Los resultados obtenidos con ambos tipos de mallas han sido similares.



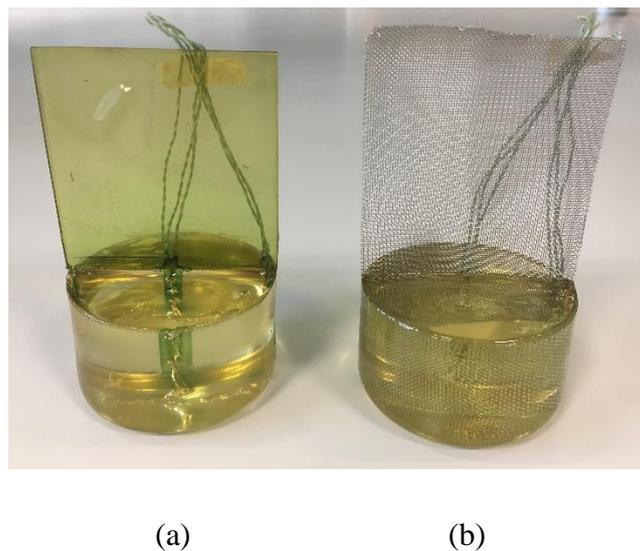
**Figura 3.2. Ubicación de los termopares en los sistemas epoxi-amina con diferentes espesores: (a) 0,5 cm y (b) 4 cm.**

<sup>17</sup> J.M. Laza, C.A. Julian, E.Larrauri, M. Rodriguez, L.M. León, “Thermal Scanning Rheometer Analysis of Curing Kinetic of an Epoxy Resin: 2. An Amine as Curing Agent,” *Polymer*, 40, 35–45 (1999).

<sup>18</sup> J.D. McCoy, W.B. Ancipink, C.M. Clarkson, J.M. Kropka, M.C. Celina, N.H. Giron, L. Hailesilassie, N. Fred, “Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine,” *Polymer*, 105, 243–254 (2016).



**Figura 3.3. (a) Malla polimérica y (b) malla metálica.**



**Figura 3.4. Sistema epoxi-amina con (a) malla polimérica y (b) malla metálica.**

### **3.2.3. Técnicas de caracterización**

El estudio cinético del sistema DGEBA-DDM se ha llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los ensayos de DSC se realizaron en un equipo Mettler-Toledo DSC1 en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min), trabajando con muestras entre 7 y 10 mg, tanto en modo isoterma como en dinámico.

En los ensayos dinámicos la muestra se ha calentado desde -60 a 300 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min para determinar la temperatura de transición vítrea del sistema no curado, ( $T_{g0}$ ) y la entalpía generada durante el curado dinámico ( $\Delta H_T$ ). La temperatura de transición vítrea de los sistemas totalmente curados,  $T_{g\infty}$ , se obtiene a partir de un segundo barrido de temperatura en las mismas condiciones. Los valores de  $T_{g0}$  y  $T_{g\infty}$ , se calculan como el punto de inflexión en la pendiente correspondiente al cambio en la capacidad calorífica de la muestra debido al paso del estado sólido vítreo al estado líquido para  $T_{g0}$  y, en el caso de  $T_{g\infty}$ , al paso del estado gel vítreo al estado gel caucho.

Los ensayos isoterms han sido realizados en el rango de temperaturas entre 90 y 150 °C. El tiempo requerido para completar el curado fue determinado mediante el termograma cuando el nivel de calor alcanza el de la línea base inicial. El área bajo la curva (calor desprendido de la reacción) se calcula mediante integración numérica, obteniendo la entalpía generada durante la reacción,  $\Delta H_{iso}$ .

Con objeto de determinar la reactividad residual después del curado isoterms, se procede al enfriamiento de la muestra a 25 °C, sometiéndola a continuación a un experimento dinámico desde dicha temperatura hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, calculándose la cantidad de calor desprendida que se indica como entalpía residual de reacción,  $\Delta H_{res}$ . La suma de ambas entalpías representa la entalpía total de reacción,  $\Delta H_{tot}$ . Posteriormente la muestra ha sido nuevamente enfriada a 25 °C y sometida a un barrido desde dicha temperatura hasta 300 °C con el objeto de determinar la temperatura de transición vítrea del polímero resultante,  $T_{g\infty}$ .

La calorimetría diferencial de barrido también se ha empleado para determinar el calor específico ( $C_p$ ). Este parámetro es necesario para alimentar el modelo de elementos finitos, con el fin de estudiar la transferencia de calor en el sistema DGEBA-DDM. La determinación de  $C_p$  se ha realizado utilizando la técnica TOPEM, que es una técnica DSC modulada en temperatura. En un solo ensayo es posible distinguir los fenómenos dependientes de la frecuencia de los independientes. Se ha utilizado una velocidad de calentamiento subyacente de 0,5 °C/min, una amplitud de pulso de temperatura de

$\pm 0,5$  °C, y el intervalo de tiempo de conmutación para limitar la duración de los impulsos ha sido de un mínimo de 15 s y un máximo de 30 s<sup>19</sup>.

### **3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.3.1. Análisis cinético**

En la Figura 3.5 se representan los ensayos no isotermos (primer y segundo barrido dinámico). La primera curva dinámica muestra un cambio en el flujo de calor a bajas temperaturas, alrededor de -16 °C, debido a la transición del estado vítreo al estado líquido de la mezcla sin reaccionar,  $T_{g0}$ . A partir de esta temperatura, las cadenas tienen movilidad suficiente para comenzar a reaccionar. A medida que aumenta la temperatura, la reacción de epoxi-amina transforma la mezcla inicial en un sistema de peso molecular superior, dando lugar a un pico exotérmico. Durante el proceso de reacción, ha tenido lugar también la formación de la red y la gelificación del sistema. En el segundo ensayo dinámico, se ha determinado la transición vítrea de la muestra curada, aproximadamente 164 °C.

El valor del calor de reacción,  $\Delta H_T$ , se ha determinado a partir de la integración de la curva DSC dinámica y está relacionado con el flujo total de calor, tal y como se expresa en la Ecuación 3.1.

$$\Delta H_T = \int \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} \quad (3.1)$$

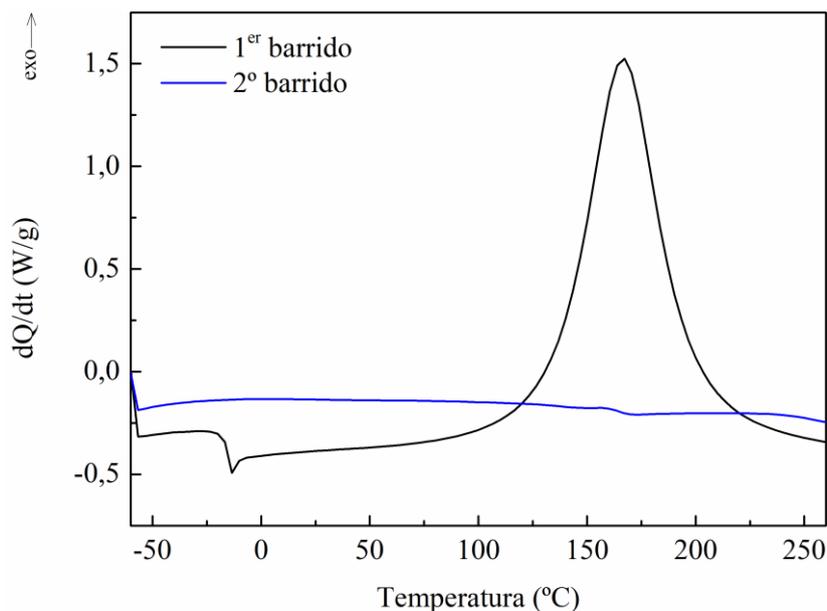
El valor obtenido ha sido de 531,4 J/g. Este valor está en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores para la reacción epoxi-amina<sup>20-22</sup>, e indica la conversión completa de los grupos epoxi.

---

<sup>19</sup> J.E.K. Schawe, T. Hütter, C. Heitz, I. Alig, D. Lellinger, "Stochastic Temperature Modulation: A New Technique in Temperature-Modulated DSC," *Thermochimica Acta*, 446, 147–155 (2006).

<sup>20</sup> J. Wan, C. Li, Z.Y. Bu, C.J. Xu, B.G. Li, H. Fan, "A Comparative Study of Epoxy Resin Cured with a Linear Diamine and a Branched Polyamine," *Chemical Engineering Journal*, 188, 160–172 (2012).

<sup>21</sup> R. Hardis, J.L.P. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler, "Cure Kinetics Characterization and Monitoring of an Epoxy Resin Using DSC, Raman Spectroscopy and DEA," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 49, 100–108 (2013).



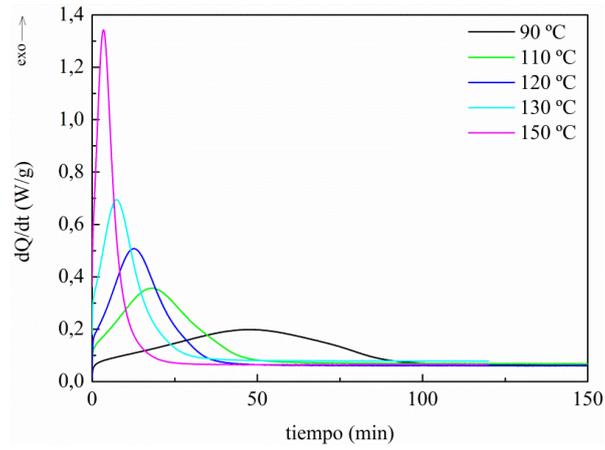
**Figura 3.5. Termograma dinámico para el sistema DGEBA-DDM a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.**

La cinética de polimerización del sistema DGEBA-DDM se ha estudiado mediante ensayos isoterms a diferentes temperaturas entre los 90 y los 150 °C. La Figura 3.6 (a) muestra los termogramas DSC isoterms para el sistema DGEBA-DDM a diferentes temperaturas (flujo de calor frente al tiempo).

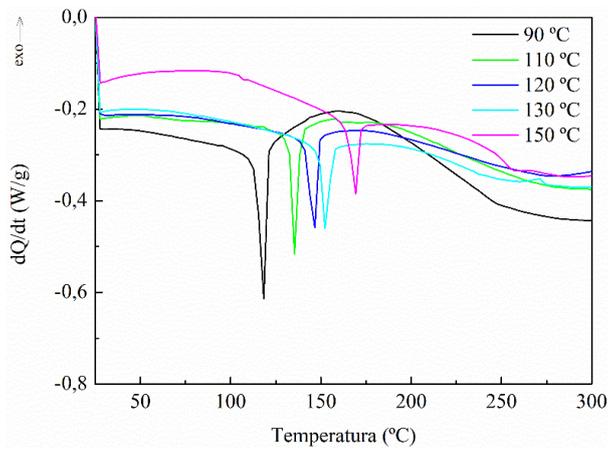
Estos termogramas muestran un solo pico exotérmico para cada barrido. La velocidad de reacción, que es proporcional a la velocidad de generación de calor, pasa a través de un máximo y luego disminuye en función del tiempo de curado. El valor máximo de pico disminuye y se desplaza a tiempos más largos con la disminución de la temperatura de curado isotérmico. Tal comportamiento es típico de una reacción autocatalítica en la que los propios productos de reacción actúan como catalizadores<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> C.W. Wise, W.D. Cook, A.A Goodwin, "Chemico-Diffusion Kinetics of Model Epoxy-Amine Resins," *Polymer*, 38, 3251–3261 (1997).

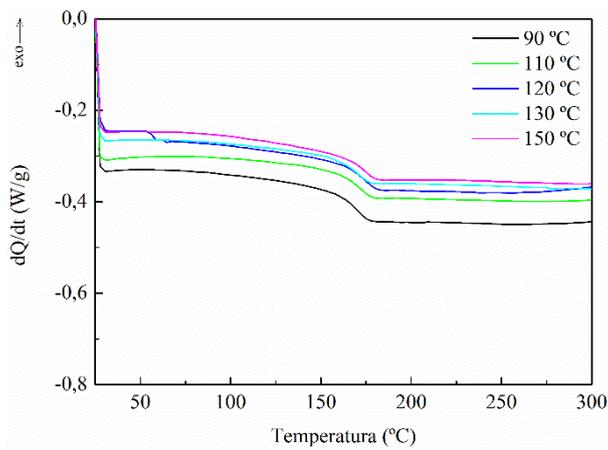
<sup>23</sup> R. Thomas, S. Durix, C. Sinturel, T. Omonov, S. Goossens, G. Groeninckx, P. Moldenaers, S. Thomas, "Cure Kinetics, Morphology and Miscibility of Modified DGEBA-Based Epoxy Resin – Effects of a Liquid Rubber Inclusion," *Polymer*, 48, 1695–1710 (2007).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6. (a) Termogramas isotermos para el sistema DGEBA-DDM a diferentes temperaturas y termogramas dinámicos subsiguientes: (b) primero y (c) segundo.

El calor liberado durante el ensayo isoterma ( $\Delta H_{\text{iso}}$ ) es el área integrada por debajo de la curva resultante que abarca desde el tiempo cero ( $t_0$ ) hasta el final del ensayo isoterma ( $t_{\text{fin}}$ ), y se obtiene según la Ecuación 3.2.

$$\Delta H_{\text{iso}} = \int \frac{dQ}{dt} \quad (3.2)$$

La Figura 3.6 (b y c) muestra los siguientes barridos DSC no isotermos. Como era de esperar, la Figura 3.6 (b) muestra que el calor residual de reacción disminuye con un aumento en la temperatura de curado isoterma. La disminución del calor residual de reacción y el aumento de la  $T_g$  muestran el progreso de la reacción de curado con la temperatura. La Figura 3.6 (c) muestra la temperatura de transición vítrea del material completamente curado.

La Tabla 3.1 recoge todos los valores de los calores de reacción determinados a partir de los ensayos DSC isotermos y los siguientes barridos dinámicos: el calor isoterma de reacción a una temperatura específica ( $\Delta H_{\text{iso}}$ ), el calor residual de reacción ( $\Delta H_{\text{res}}$ ) y el calor total de reacción que se obtiene a partir de la Ecuación 3.3.

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{iso}} + \Delta H_{\text{res}} \quad (3.3)$$

Además, los valores de  $T_{g\infty}$  de las muestras curadas se muestran también en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Resultados de los ensayos isotermos y los barridos dinámicos posteriores.**

T(°C)	$\Delta H_{\text{iso}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{res}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{tot}}$ (J/g)	$T_{g\infty}$ (°C)
90	459,3	70,2	529,5	169,1
110	489,6	37,0	526,0	169,9
120	507,5	21,6	529,1	172,1
130	508,9	12,5	521,5	168,5
150	512,5	12,2	524,7	171,9

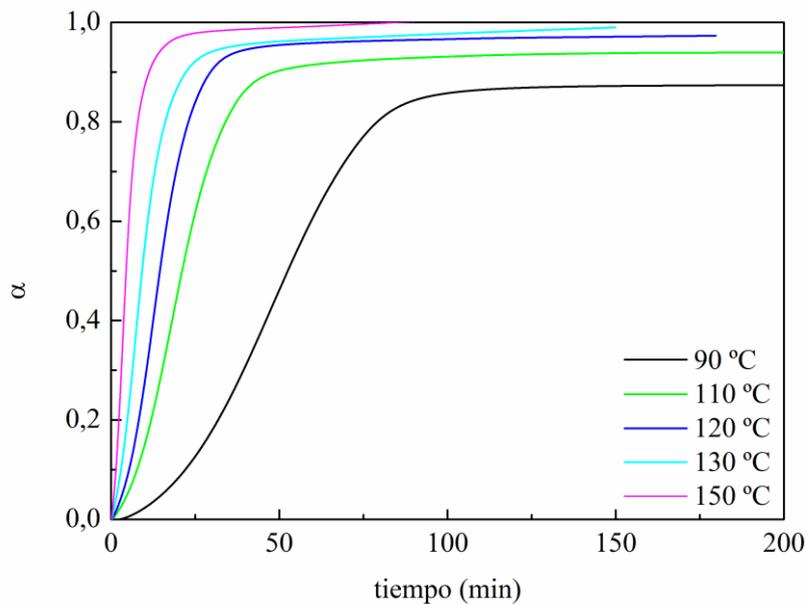
Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura del sistema, el calor isotérmico generado en la reacción aumenta sistemáticamente, mientras que el calor residual de reacción disminuye. De este modo, el calor total de reacción permanece prácticamente constante dentro del intervalo de valores que se indican en la

bibliografía<sup>24,25</sup>. El proceso de curado de una resina termoestable da como resultado la conversión de monómeros o prepolímeros de bajo peso molecular en una estructura macromolecular tridimensional altamente reticulada. El grado de curado,  $\alpha$ , se usa generalmente para indicar la extensión de la reacción química de la resina.  $\alpha$  es proporcional a la cantidad de calor emitido por la formación de enlaces y, de modo general, se define según la Ecuación 3.4:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{iso}}}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (3.4)$$

Para una resina no curada  $\alpha = 0$ , mientras que para una resina completamente curada el valor de  $\alpha = 1$ .

En la Figura 3.7 se representan las gráficas de  $\alpha$  frente al tiempo, cuya forma evidencia claramente la naturaleza autocatalítica del proceso.



**Figura 3.7. Evolución de la conversión con el tiempo para el sistema DGEBA-DDM a diferentes temperaturas.**

---

<sup>24</sup> H.J. Borchardt, F. Daniels, "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics," *Journal of the American Chemical Society*, 79, 41–46 (1957).

<sup>25</sup> M.R. Kamal, S. Sourour, "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure," *Polymer Engineering and Science*, 13, 59–64 (1973).

A cada temperatura específica, se puede observar que  $\alpha$  aumenta rápidamente con el tiempo. Para valores de  $\alpha$  más altos, el incremento se hace más lento, hasta alcanzar una conversión límite,  $\alpha(T)$ . Aumentando la temperatura de curado, la conversión aumenta más rápido y conduce a una mayor  $\alpha(T)$ .

### 3.3.2. Desarrollo del modelo cinético

Una vez que el comportamiento de curado de la resina ha sido examinado por DSC, es importante encontrar un modelo cinético simple y preciso para describir el comportamiento de curado. Se han desarrollado una gran variedad de modelos cinéticos para relacionar la velocidad de reacción y el grado de curado. Los modelos cinéticos de curado se pueden clasificar en dos categorías, modelos fenomenológicos y modelos mecanísticos. Los modelos mecanísticos consideran la reacción química individual que ocurre en el sistema termoestable, así que son difíciles de manejar desde el punto de vista del modelado. Sin embargo, los modelos fenomenológicos o semi-empíricos no requieren un conocimiento profundo del mecanismo de reacción<sup>23-26</sup>, por lo que son los modelos más comunes para describir las reacciones de curado de resinas termoestables. El modelo cinético fenomenológico de Kamal y Sourour es el modelo más utilizado en la literatura para sistemas epoxidicos<sup>20,27</sup>. Este modelo combina una reacción autocatalítica y una no autocatalítica en la que la velocidad de reacción inicial no es cero y se expresa mediante la Ecuación 3.5.

$$d\alpha/dt=(k_1+k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3.5)$$

donde  $\alpha$  es el grado de curado o la conversión,  $da/dt$  la velocidad de conversión de los grupos epoxi en un tiempo dado  $t$ ,  $m$  y  $n$  son los órdenes cinéticos de la reacción y  $(n + m)$  es el orden global de la reacción de curado.  $k_1$  describe la constante de velocidad de la reacción de orden parcial  $n$  catalizada por un acelerador (no autocatalítico) y  $k_2$  es la constante de velocidad de la reacción autocatalítica de orden parcial  $m$ . Las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  son dependientes de la temperatura y se asume, generalmente, que siguen una relación de Arrhenius según la Ecuación 3.6:

<sup>26</sup> J. Montserrat, S. Malek, "A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resin," *Thermochimica Acta*, 228, 47-60 (1993).

<sup>27</sup> S. Sourour, M.R. Kamal, "Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics," *Thermochimica Acta*, 14, 41-59 (1976).

$$k_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.6)$$

donde  $k_i$  y  $E_i$  son la constante de velocidad y la energía de activación, respectivamente,  $A$  es una constante,  $R$  es la constante de gases universal y  $T$  es la temperatura absoluta.

Los parámetros cinéticos de la reacción de curado se han obtenido ajustando los datos obtenidos de los ensayos DSC al modelo de reacción fenomenológico de Kamal y Sourour. Por lo tanto, el modelo cinético discutido anteriormente permite el cálculo de la energía de activación ( $E_i$ ), utilizando la regresión lineal sobre los datos obtenidos a diferentes temperaturas.

Las curvas de ajuste de los datos experimentales para el modelo cinético autocatalítico de Kamal y Sourour se muestran en la Figura 3.8, donde los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas sólidas a las curvas de ajuste.

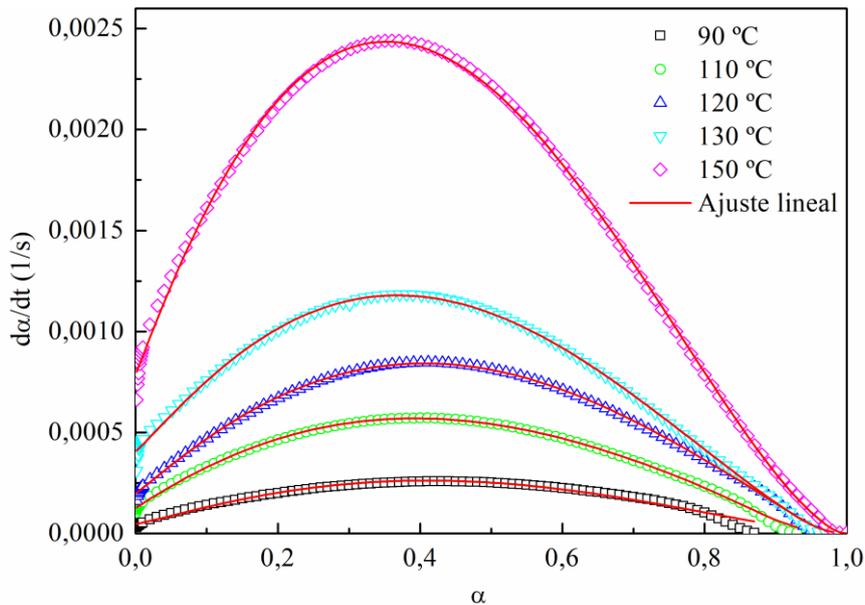


Figura 3.8. Velocidad de conversión isoterma versus grado de conversión para el sistema DGEBA-DDM obtenido a diferentes temperaturas.

Las curvas de ajuste coinciden bien con los datos experimentales en la etapa inicial, si bien a altos valores de conversión ( $\alpha > 0,8$ ) aparecen desviaciones debido a que la cinética de reacción pasa a estar controlada por la difusión. El aumento de la

temperatura de curado isoterma retrasa esta desviación a conversiones mayores debido a la mayor movilidad de las cadenas de la red a altas temperaturas.

Los parámetros cinéticos del modelo de Kamal y Sourour ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $m$  y  $n$ ) se resumen en la Tabla 3.2. Estos se han determinado ajustando los datos experimentales de cada curva isoterma a la ecuación del modelo Kamal y Sourour mediante análisis de regresión no lineal utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt<sup>28</sup>.

**Tabla 3.2. Parámetros de velocidad obtenidos con el modelo de Kamal y Sourour aplicado para el sistema DGEBA-DDM estudiado a diferentes temperaturas.**

T(°C)	$k_1 \cdot 10^4$ (1/s)	$k_2 \cdot 10^3$ (1/s)	m	n	n+m	R <sup>2</sup>
90	0,5	1,5	1,15	1,51	2,66	0,97
110	1,3	3,0	1,08	1,49	2,57	0,99
120	2,0	4,1	1,08	1,39	2,47	0,99
130	4,1	6,0	1,08	1,56	2,64	0,99
150	7,9	12,0	1,03	1,58	2,61	0,99

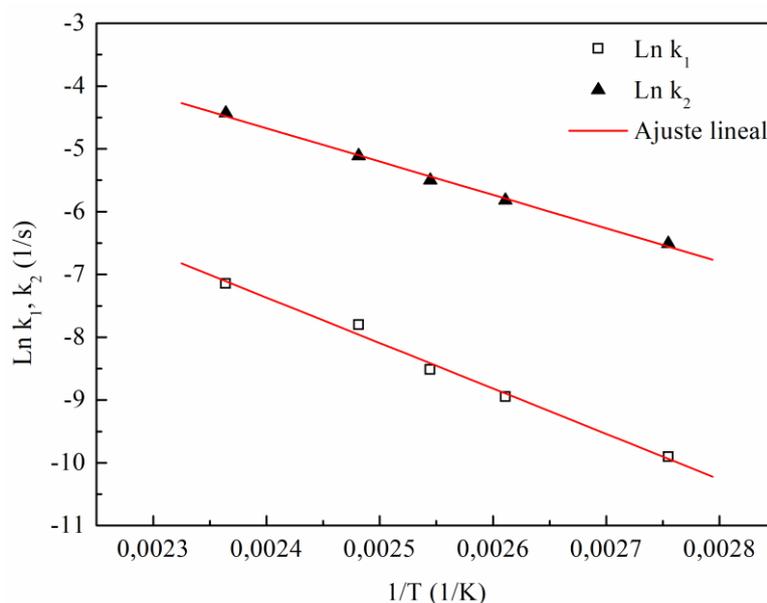
Como se muestra en la Tabla 3.2,  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$ , lo que indica que la reacción autocatalítica es mucho más rápida que la reacción no autocatalítica. Los órdenes de reacción,  $m$  y  $n$ , varían ligeramente con la temperatura, reflejando la naturaleza compleja del mecanismo de reacción, pero en todos los casos su suma está en el rango de 2,5-3, lo cual concuerda con la literatura para las resinas epoxídicas<sup>29</sup>.

Considerando la ley de Arrhenius, Ecuación 3.6, y representando  $\ln k_1$  y  $\ln k_2$  frente a  $1/T$  (Figura 3.9) se puede determinar la energía de activación para la reacción no autocatalítica,  $E_{a1}$  y para la reacción autocatalítica,  $E_{a2}$ . La Tabla 3.3 muestra ambas energías de activación y también las constantes  $A_1$  y  $A_2$ , los valores medios de los exponentes cinéticos de la reacción ( $n$  y  $m$ ) y del orden global de la reacción de curado ( $n + m$ ).

<sup>28</sup> J. Macan, I. Brnardic, M. Ivankovic, H.J. Mencer, "DSC Study of Cure Kinetics of DGEBA-Based Epoxy Resin with Poly(oxypropylene) Diamine," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 369-373 (2003).

<sup>29</sup> N. Rabearison, Ch. Jochum, J.C. Grandidier, "A Cure Kinetics, Diffusion Controlled and Temperature Dependent, Identification of the Araldite LY556 Epoxy," *Journal of Materials Science*, 46, 787-796 (2011).

Estos datos indican que para el mismo sistema de reacción  $E_{a2}$  es algo menor que  $E_{a1}$ , en buena concordancia con los valores obtenidos por otros autores para sistemas similares<sup>30,31</sup>. Los resultados obtenidos indican que el modelo cinético de Kamal y Sourour permite obtener un buen ajuste a los datos experimentales en las primeras etapas de reacción, si bien se observan desviaciones a altos valores de conversión debido a que en esta región la cinética de reacción está controlada por difusión. En esta zona, la temperatura de transición vítrea del sistema reactivo alcanza la temperatura de curado y la resina pasa de un estado gomoso a un estado vítreo. La viscosidad aumenta, de manera que se obstaculiza la movilidad de los grupos sin reaccionar y la velocidad de reacción sufre una disminución pasando a estar controlada por difusión más que por factores químicos. La velocidad de reacción disminuye con el aumento de la conversión y se aproxima a cero al final de la reacción, a medida que aumenta la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .



**Figura 3.9. Representación tipo Arrhenius de las constantes de velocidad  $\text{Ln } k_1$  (■) y  $\text{Ln } k_2$  (▲). Las líneas continuas representan el ajuste lineal.**

<sup>30</sup> M. Blanco, M.A. Corcuera, C.C. Riccardi, I. Mondragon, "Mechanistic Kinetic Model of an Epoxy Resin Cured with a Mixture of Amines of Different Functionalities," *Polymer*, 46, 7989–8000 (2005).

<sup>31</sup> M. Larrañaga, M. Martín, N. Gabilondo, G. Kortaberria, M. Corcuera, C. Riccardi, I. Mondragon, "Cure Kinetics of Epoxy Systems Modified with Block Copolymers," *Polymer International*, 53, 1495–1502 (2004).

**Tabla 3.3. Parámetros de velocidad cinética obtenidos con el modelo Kamal y Sourour aplicado para el sistema DGEBA-DDM.**

$A_1$ (1/s)	$A_2$ (1/s)	$E_{a1}$ (kJ/mol)	$E_{a2}$ (kJ/mol)	$m$	$n$	$n+m$
23925,5	3253,6	60,2	44,2	1,08	1,51	2,59

Para considerar el efecto de difusión, Chern y Phoehlein propusieron modificar la definición de la velocidad de reacción añadiendo un factor de difusión al modelo cinético<sup>32</sup>, tal como se muestra en la Ecuación 3.7:

$$\left[ \frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{Difusión}} = g(\alpha) \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (3.7)$$

donde  $1/(1 + \exp [C (\alpha - \alpha_c)])$  es el factor de control por difusión,  $C$  es un parámetro empírico que es dependiente de la temperatura,  $\alpha_c$  es el grado de curado crítico en el cual se inicia la difusión (el valor de la conversión a la velocidad de conversión  $d\alpha/dt = 0$ ), y  $g(\alpha)$  es la función cinética del modelo de Kamal y Sourour expresado en la Ecuación 3.5.

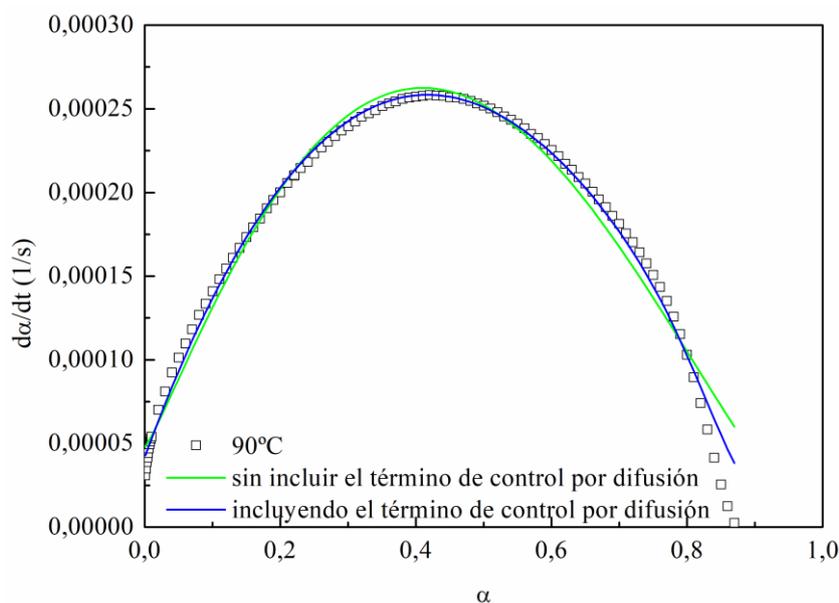
Para  $\alpha < \alpha_c$ , la expresión  $1/(1 + \exp [C (\alpha - \alpha_c)])$  tiende a la unidad y la cinética de la reacción está controlada químicamente. Cuando la conversión alcanza su valor crítico,  $\alpha_c$ ,  $(1/1 + \exp [C (\alpha - \alpha_c)]) = 0,5$ . Para  $\alpha > \alpha_c$ ,  $1/(1 + \exp [C (\alpha - \alpha_c)])$  tiende a cero y la velocidad de reacción disminuye drásticamente y finalmente se detiene.

La Figura 3.10 muestra la correlación entre los datos cinéticos experimentales y la curva simulada basada en el modelo de Kamal y Sourour con y sin incluir el término del control por difusión para el sistema DGEBA-DDM curado a una temperatura de 90 °C. Es interesante observar que la predicción teórica del modelo de Kamal y Sourour falla en conversiones cercanas a la zona de gelificación, que para un sistema de epoxi bifuncional - amina tetrafuncional se encuentra alrededor de  $\alpha = 0,5$ . Después de la gelificación, la viscosidad del sistema aumenta y, por lo tanto, la cinética, en lugar de estar controlada por la reactividad química de los grupos funcionales, está cada vez más controlada por la difusión de estos grupos en las proximidades del estado vítreo. Por el

<sup>32</sup> C.S. Chern, G.W. Poehlein, "A Kinetic Model for Curing Reactions of Epoxides with Amines," *Polymer Engineering and Science*, 27, 788–795 (1987).

contrario, cuando se considera el factor de difusión de los grupos químicos en el modelo cinético (modelo cinético de Chern y Phoehlein), los resultados experimentales se han simulado con mayor precisión hasta valores de conversión elevados.

La Tabla 3.4 resume los parámetros cinéticos del modelo de Kamal y Sourour ampliados por un factor de difusión. Se han ajustado los datos experimentales de cada curva isoterma de manera similar a como se ha explicado anteriormente. Una vez más,  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$ , lo que indica que la reacción autocatalítica es mucho más rápida que la reacción no autocatalítica. Además, los órdenes de reacción,  $m$  y  $n$ , permanecen prácticamente constantes con la temperatura, siendo ligeramente inferiores a los valores obtenidos aplicando el modelo de Kamal y Sourour sin considerar el factor de difusión. Por lo tanto, el orden global de la reacción de curado ( $n + m$ ) es también más bajo.



**Figura 3.10. Velocidad de conversión isoterma frente al grado de conversión para el sistema DGEBA-DDM curado a 90 °C. Las líneas representan la predicción teórica del modelo Kamal y Sourour.**

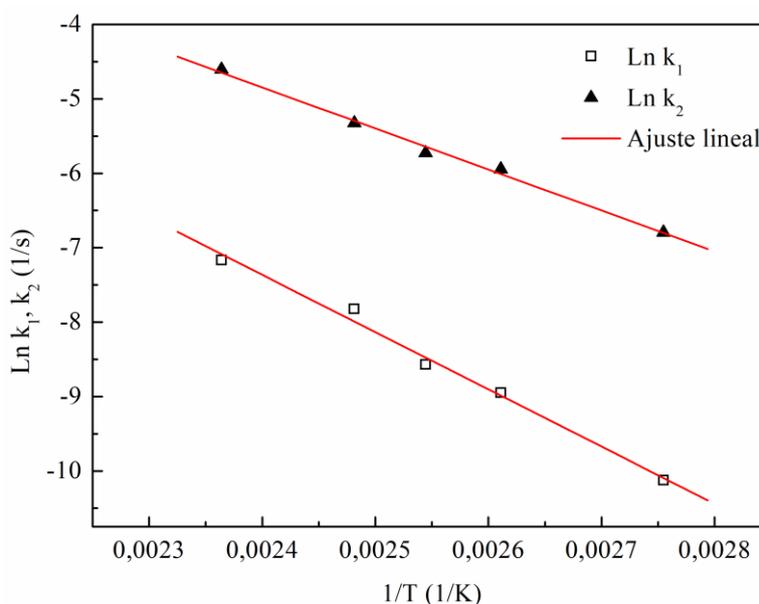
Finalmente, se puede observar en la Tabla 3.4 que el grado crítico de curado en el que la difusión inicia, aumenta con la temperatura, es decir, el factor de difusión es menos

importante cuando la temperatura de curado es mayor. Este aumento con la temperatura podría ser ajustado por una función lineal<sup>29</sup>. Por otra parte, el factor de control de difusión es mayor a temperaturas más bajas, por lo tanto el parámetro C se ha encontrado lógicamente como una función decreciente con la temperatura.

**Tabla 3.4. Parámetros de velocidad obtenidos con el modelo de Kamal y Sourour ampliado con un factor de difusión para el sistema DGEBA-DDM estudiado a diferentes temperaturas.**

T (°C)	$\alpha_c$	$k_1 \cdot 10^4$ (1/s)	$k_2 \cdot 10^3$ (1/s)	m	n	C	n+m	R <sup>2</sup>
90	0,87	0,4	1,1	0,99	1,27	23,8	2,26	0,99
110	0,93	1,3	2,6	1,01	1,39	24,6	2,40	0,99
120	0,97	1,9	3,3	0,98	1,09	5,84	2,07	0,99
130	0,98	4,0	4,8	1,01	1,27	5,60	2,28	0,99
150	1,00	7,7	10,0	0,96	1,31	5,08	2,27	0,99

Las energías de activación para la reacción no autocatalítica y para la reacción autocatalítica, se han determinado considerando que  $k_1$  y  $k_2$  siguen la ley de Arrhenius (Figura 3.11). Los valores obtenidos para  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$  han sido 64 kJ/mol y 45,8 kJ/mol, respectivamente, Tabla 3.5. Estos datos indican que para el mismo sistema de reacción  $E_{a2}$  es menor que  $E_{a1}$ , en buen acuerdo con los valores obtenidos por otros autores para sistemas similares<sup>11-12</sup>.



**Figura 3.11. Representación tipo Arrhenius de las constantes de velocidad  $\ln k_1$  (■) y  $\ln k_2$  (▲). Las líneas continuas representan el ajuste lineal.**

**Tabla 3.5. Los parámetros de velocidad cinética obtenidos con el modelo Kamal y Sourour ampliado con un factor de difusión para el sistema DGEBA-DDM.**

$A_1$ (1/s)	$A_2$ (1/s)	$E_{a1}$ (kJ/mol)	$E_{a2}$ (kJ/mol)	$m$	$n$	$n+m$
66293,7	4373,6	64,0	45,8	0,99	1,26	2,25

### 3.3.3. Modelo de elementos finitos

Para un fluido, la ecuación de transferencia de calor en términos de temperatura se basa en la ecuación de conducción térmica de Fourier, donde se incluye la transferencia de calor transitorio y un término interno de generación de calor, obteniéndose la Ecuación 3.8.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (3.8)$$

donde  $\rho$ ,  $C_p$  y  $k$  son la densidad, la capacidad calorífica específica y la conductividad térmica del material, respectivamente,  $\mathbf{u}$  es el vector de velocidad,  $T$  es la temperatura absoluta y  $Q$  es la fuente de calor. Esta ecuación considera que la masa se conserva siempre.

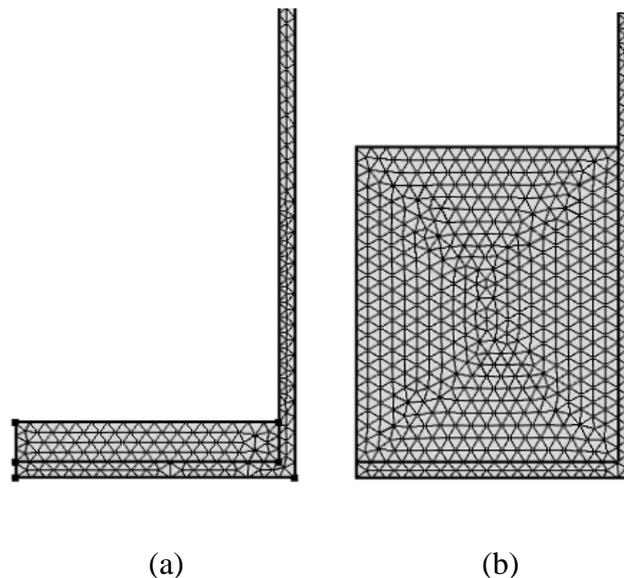
Para una resina termoestable, la fuente de generación de calor en la Ecuación 3.8 representa el calor exotérmico de la reacción de curado. Este término está directamente relacionado con la velocidad de curado por la Ecuación 3.9.

$$Q = v_r \rho_r \Delta H_T \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.9)$$

donde  $\rho_r$  es la densidad de la resina,  $v_r$  es la fracción de volumen de resina que en este caso es 1, y  $d\alpha/dt$  se ha definido previamente en la sección 3.3.2.

Con el fin de analizar la transferencia de calor en el sistema DGEBA-DDM teniendo en cuenta el efecto de la reacción exotérmica, se ha propuesto un procedimiento numérico en el que se ha empleado el programa basado en elementos finitos COMSOL Multiphysics™ para realizar el análisis de transferencia de calor transitorio y simular la reacción de curado del sistema termoestable. Se ha realizado un análisis bidimensional de elementos finitos en una sección axisimétrica.

En primer lugar, el modelo de transferencia de calor transitorio se ha definido en el módulo de transferencia de calor del software para obtener el perfil de temperatura. A continuación, se ha considerado por separado una ecuación de forma general en el módulo de ecuaciones diferenciales parciales (PDE) para evaluar la cinética de curado y el grado de curado alcanzado en cada elemento. Las simulaciones temporales se han realizado utilizando un resolvidor directo (PARDISO) y una fórmula de diferenciación regresiva (BDF). Se ha utilizado un tamaño de paso de 1s para predecir resultados precisos. Debido a la simetría axial, la geometría final consta de 2 dominios, 9 elementos de frontera y 8 elementos de vértice. La malla se ha realizado utilizando la opción predefinida de malla extrafina resultando en 435 elementos de dominio y 157 elementos de frontera para el sistema con un espesor de 0,5 cm (Figura 3.12 (a)) y 1197 elementos de dominio y 175 elementos de frontera para el sistema con un espesor de 4 cm (Figura 3.12 (b)).



**Figura 3.12. Malla y condiciones de contorno para el sistema con un espesor de (a) 0,5 cm y (b) 4 cm.**

En el modelo, una condición de contorno convectiva en las caras del vidrio expuesto al ambiente del horno modela la carga térmica. La condición de contorno se ha establecido como convección externa libre y se describe por la Ecuación 3.10:

$$-n \cdot (-k \cdot \nabla T) = h(T_{\text{ext}} - T) \quad (3.10)$$

donde  $n$  es el vector normal del límite,  $h$  es el coeficiente de convección libre al aire definido por  $h = h_{\text{aire}}(L, p_A, T_{\text{ext}})$ , siendo  $L$  la altura de la pared (9,7 cm),  $p_A$  la presión absoluta (1 atm) y  $T_{\text{ext}}$  la temperatura de la estufa (90 o 150 °C).

Para resolver el análisis, se requieren las propiedades termofísicas del sistema termoestable y del vidrio empleado como contenedor de la resina. Para el vidrio pirex, los parámetros principales son  $C_p = 1,4 \text{ J/kgK}$ ,  $k = 2,23 \text{ W/mK}$  y  $\rho = 850 \text{ kg/m}^3$ . Para el sistema DGEBA-DDM, se han considerado valores constantes para las propiedades termofísicas a temperatura ambiente. La densidad de la resina DGEBA, es de  $1.168 \text{ kg/m}^3$  y para la conductividad térmica se ha considerado un valor teórico de  $0,2 \text{ W/mK}$  ya que parece que el ligero cambio de conductividad térmica con la temperatura tiene efectos despreciables sobre el modelo térmico<sup>33,34</sup>. Con respecto a la  $C_p$ , la variación de la capacidad térmica con el grado de conversión y la temperatura de reacción se ha determinado mediante DSC y se ha incluido en el modelo térmico<sup>35,36</sup>. En el modelizado, se ha considerado que no se produce ningún flujo de resina o reducción de espesor durante el proceso de curado. La ecuación de calor se puede resolver considerando que en  $t = 0$ ,  $T = T_0$  y  $\alpha = \alpha_0$  ( $\alpha_0 = 0$ ), donde  $T_0$  y  $\alpha_0$  son la temperatura inicial y el grado de curado inicial del material, respectivamente.

Para la validación del modelo y para comprobar su fiabilidad, el curado del sistema DGEBA-DDM se ha realizado en vidrios de pyrex en un horno a temperatura constante, tal como se ha descrito en la parte experimental. Se han registrado los perfiles de temperatura dentro del sistema durante el experimento y se han comparado las temperaturas con los resultados numéricos proporcionados por el modelo de elementos finitos. La Figura 3.2 muestra la ubicación de los termopares para los experimentos en los diferentes espesores.

Se han realizado diferentes experimentos a temperaturas constantes de 90 y 150 °C y empleando sistemas de epoxi-amina con diferentes espesores (0,5 y 4 cm). La Figura

---

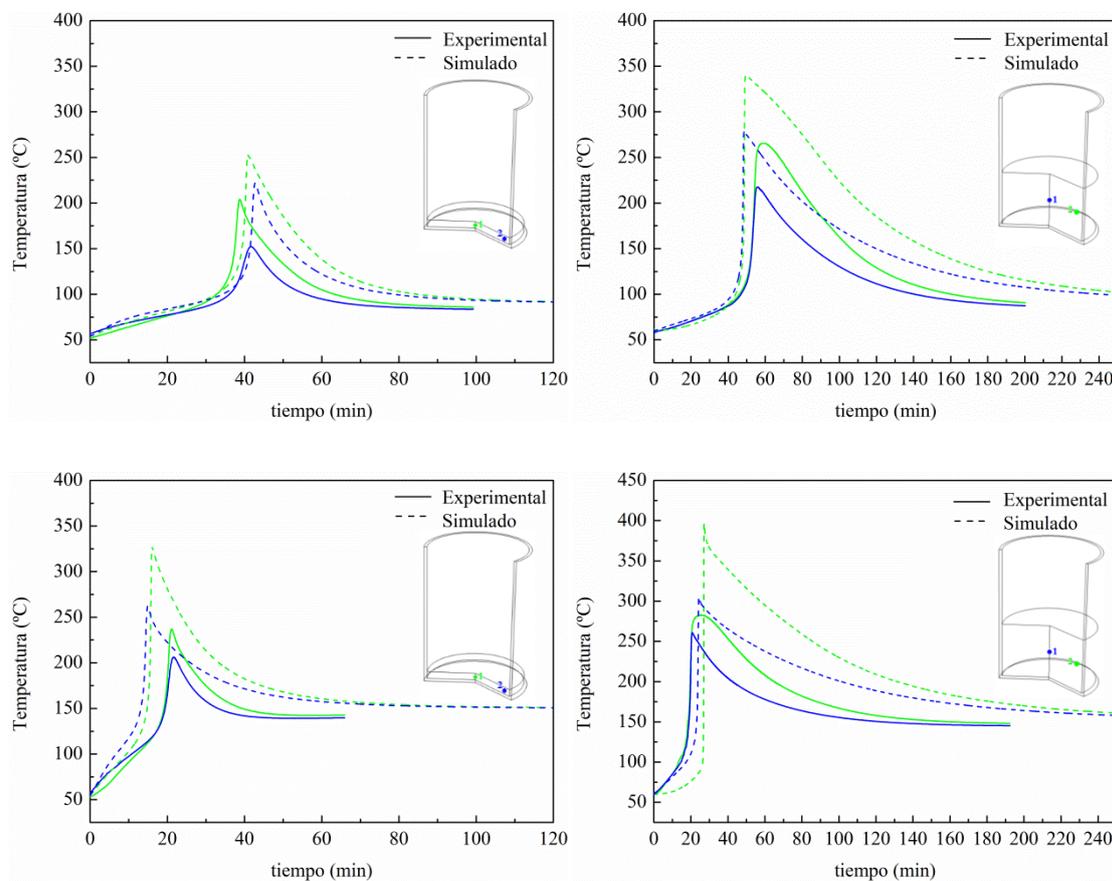
<sup>33</sup> Y.X. Fu, Z.X. He, D.C. Mo, S.S. Lu, "Thermal Conductivity Enhancement with Different Fillers for Epoxy Resin Adhesives," *Applied Thermal Engineering*, 66, 493–498 (2014).

<sup>34</sup> N. Burger, A. Laachachi, B. Mortazavi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi, D. Ruch, "Alignments and Network of Graphite Fillers to Improve Thermal Conductivity of Epoxy-Based Composites," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 89, 505–513 (2015).

<sup>35</sup> G. Van Assche, "Frequency Dependent Heat Capacity in the Cure of Epoxy Resins," *Thermochimica Acta*, 377, 125-130 (2001).

<sup>36</sup> T. Behzad, M. Sain, "Finite Element Modeling of Polymer Curing in Natural Fiber Reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, 67, 1666-1673 (2007).

3.13 muestra los perfiles de temperatura en diferentes puntos de la sección de espesor medio del sistema con un espesor de 0,5 cm y 4 cm a 90 °C y 150 °C obtenidos a través del experimento y comparados con los resultados de la simulación numérica. Las muestras se introducen en la estufa a temperaturas alrededor de 60 °C y se monitorizan durante 250 min. Tanto los datos experimentales como los modelizados muestran un aumento en las temperaturas iniciales de las muestras hasta que se alcanza la temperatura del horno. El modelo ajusta adecuadamente este primer paso de calentamiento.



**Figura 3.13.** Perfiles de temperatura experimentales y modelizados del sistema DGEBA-DDM a las temperaturas de curado de 90 °C y 150 °C y en dos lugares diferentes (1) centro y (2) borde de la sección de espesor medio para los sistemas con espesores de: (a) 0,5 cm y (b) 4 cm.

A continuación, la temperatura del sistema aumenta rápidamente, como consecuencia del calor generado dentro de las muestras debido a la reacción epoxi-amina, hasta que el sistema alcanza una temperatura máxima. Como era de esperar, para sistemas curados a temperaturas más bajas, estas temperaturas máximas son menores y se alcanzan a

tiempos más largos que para sistemas curados a temperaturas más altas. Para todas las condiciones analizadas, la posición temporal del pico predicho por el modelo se correlaciona adecuadamente con los datos experimentales, y también la velocidad a la que la temperatura aumenta (pendiente del perfil). Sin embargo, el modelo predice temperaturas más altas que las temperaturas medidas por los termopares debido, probablemente, a que el modelo sobrestima el calor generado por la resina durante el curado. Esto podría deberse a un problema de disipación de calor, no considerado en el modelo. Las diferencias en temperatura son mayores que las observadas en bibliografía<sup>15-37</sup>. Esto puede ser debido a las altas temperaturas de curado empleadas en este trabajo y al elevado calor de reacción generado por el sistema DGEBA-DDM que implica una generación de una gran cantidad de calor en un corto período de tiempo.

En cuanto al efecto del espesor sobre la respuesta térmica del material, se puede observar que un aumento en el espesor genera un aumento de la temperatura máxima alcanzada tanto en el centro como en la parte más externa del sistema, para todas las temperaturas de curado estudiadas. Este efecto es aún más significativo en la posición central del material, por lo que el grado de curado evoluciona de manera diferente. En un sistema curado a 150 °C, para un espesor de 0,5 cm, la temperatura máxima en el centro de la pieza (termopar 1) es de unos 235 °C, mientras que este valor es de 283 °C para un espesor de 4 cm (termopar 1). Este hecho subraya la necesidad de un modelo termoquímico preciso para diseñar el curado con el fin de evitar el uso de temperaturas cercanas a la temperatura de degradación del material.

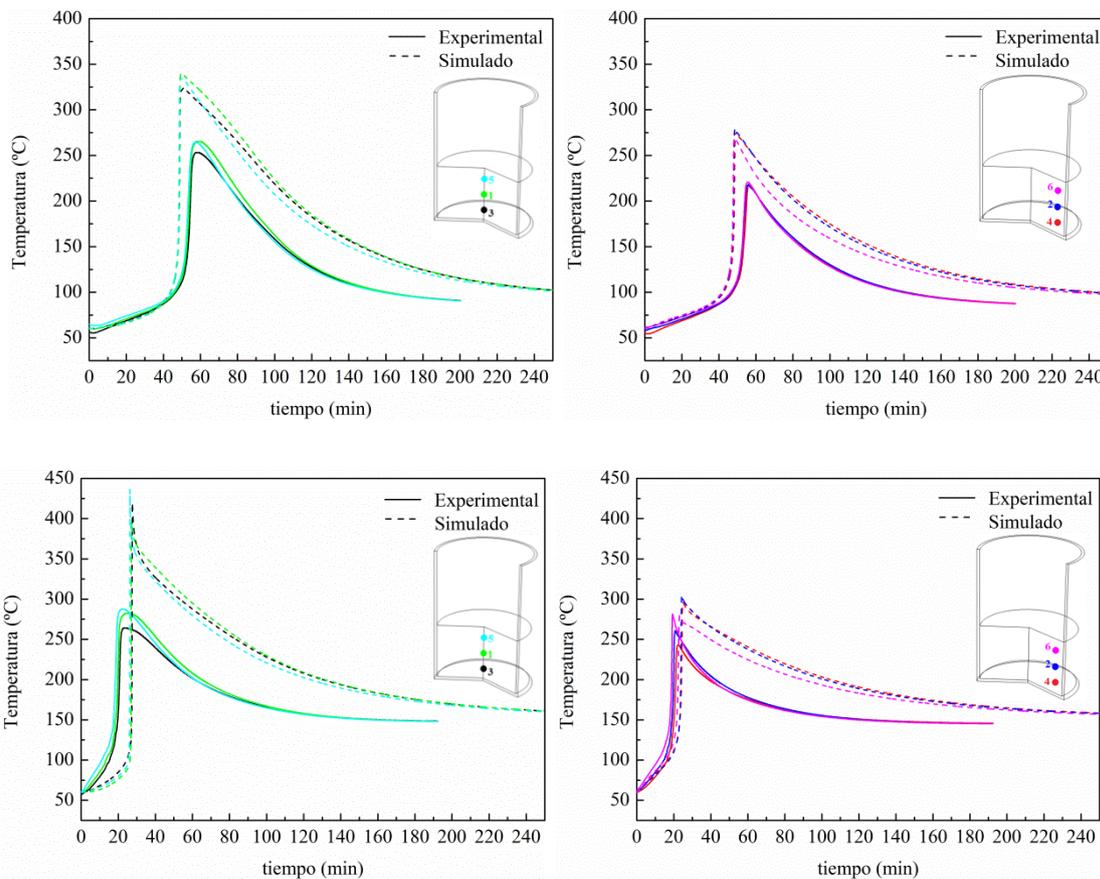
Para todas las condiciones analizadas, las temperaturas alcanzadas en el punto central del sistema y en el borde son diferentes, tanto en los datos experimentales como en los modelizados. La temperatura en el borde es menor ya que el calor generado en la muestra se disipa más rápido. Las diferencias entre el centro y las temperaturas del borde son incluso superiores a 55 °C, para datos experimentales y modelizados, dependiendo de la temperatura de curado y del espesor de la muestra.

También se ha analizado el gradiente de temperatura a través del espesor de la muestra. La Figura 3.14 muestra los perfiles de temperatura experimentales y modelados en

---

<sup>37</sup> O. Devaux, R. Créac'hacdec, J.Y. Cognard, K. Mathis, F. Lavelle, "FE Simulation of the Curing Behavior of the Epoxy Adhesive Hysol EA-9321," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 60, 31-46 (2015).

diferentes puntos de la posición media (puntos 1, 3 y 5) y de la posición del borde (puntos 2, 4 y 6) a 90 °C y 150 °C para los sistemas con un espesor de 4 cm. Se puede observar que la temperatura experimental es bastante similar para todos los puntos monitorizados en la parte central así como para todos los puntos monitorizados en el borde. Sólo se observa una pequeña reducción de la temperatura máxima experimental para los puntos más próximos al vidrio, debido al efecto aislante del vidrio y/o a la contribución de la disipación del calor. El modelo propuesto puede ayudar a analizar el gradiente de temperaturas y de grados de curado generados en un sistema específico.



**Figura 3.14.** Perfiles de temperatura experimentales y modelizados del sistema DGEBA-DDM a las temperaturas de curado de 90 °C y 150 °C y en diferentes puntos del centro del diseño (puntos 1, 3 y 5) y del borde (puntos 2, 4 y 6) para el sistema con espesor 4 cm.

La Figura 3.15 y la Figura 3.16 muestran la evolución temporal de la temperatura y la distribución del grado de curado proporcionado por el modelo para el sistema epoxi-amina curado a 90 °C en sistemas con un espesor de 0,5 cm (Figura 3.15 (a) y Figura 3.16 (a)) y 4 cm (Figura 3.15(b) y Figura 3.16 (b)).

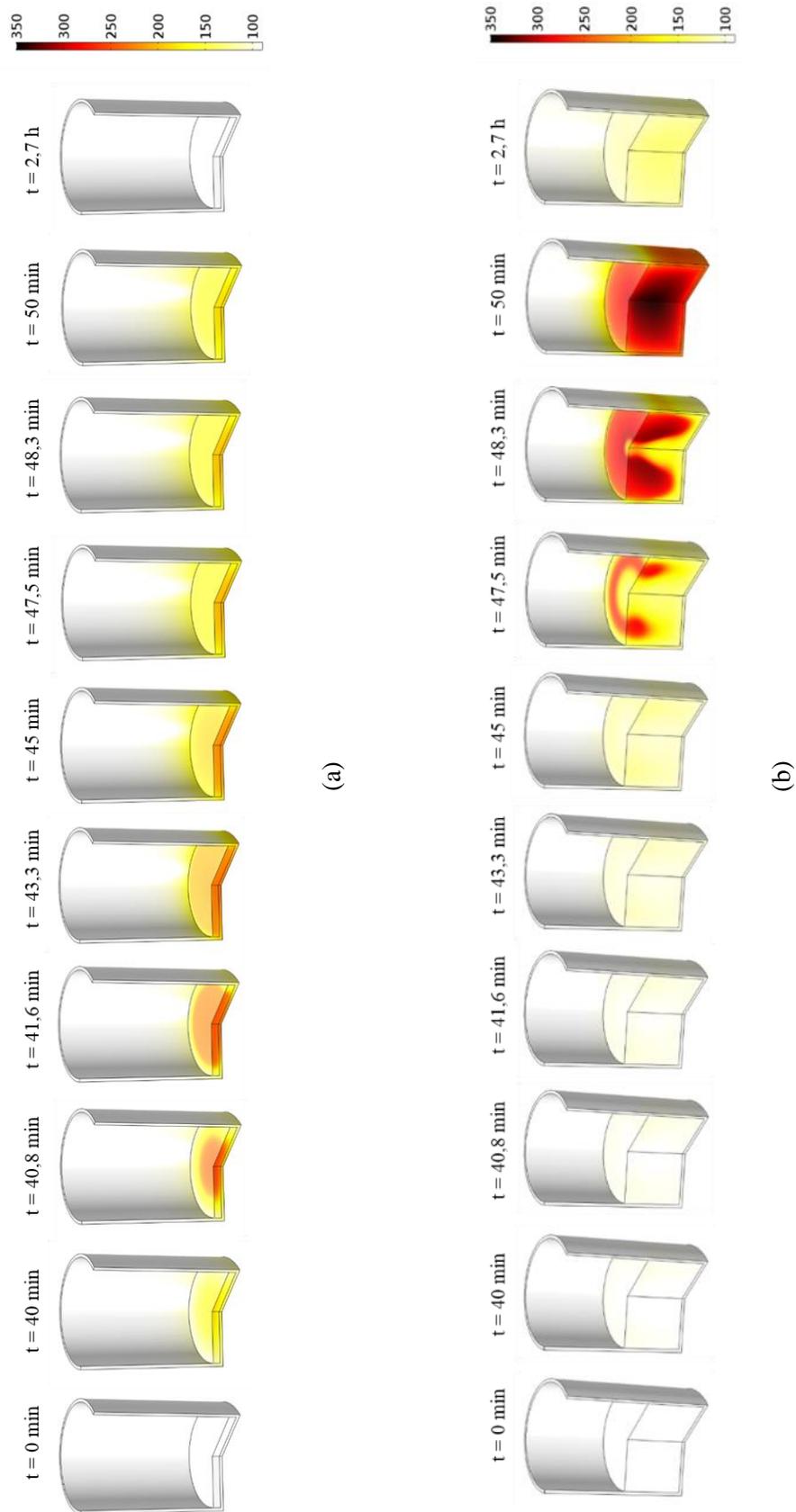
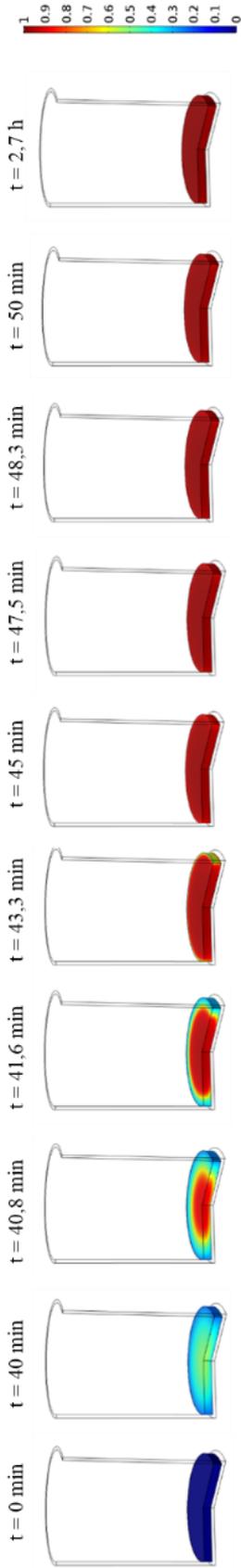
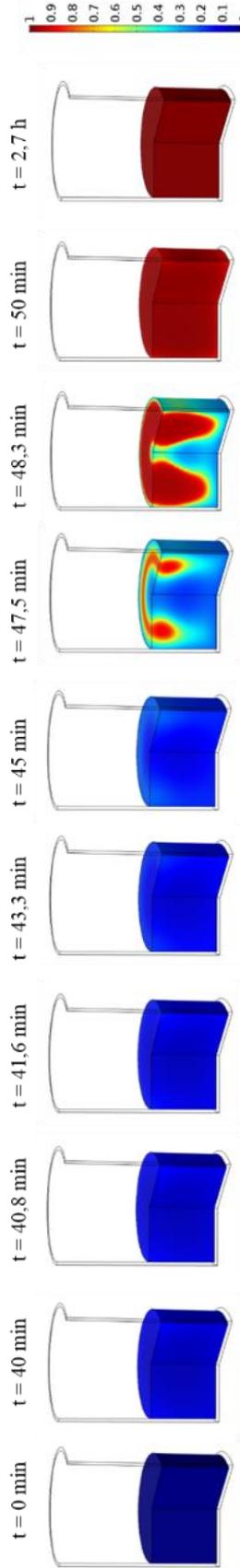


Figura 3.15. Distribución de la temperatura observada a diferentes tiempos de curado en el sistema DGEBA-DDM a una temperatura de curado de 90 °C con espesores: (a) 0,5 y (b) 4 cm.



(a)



(b)

Figura 3.16. Distribución del grado de curado a diferentes tiempos en el sistema DGEBA-DDM a una temperatura de curado de 90 °C con espesores: (a) 0,5 y (b) 4 cm.

En el sistema de 0,5 cm de espesor, el calentamiento se inicia como consecuencia del calor en el horno y este calor se ha propagado desde la parte externa hasta el centro del sistema de forma rápida, ya que el volumen de resina a calentar es pequeño. Esta temperatura causa una ligera reacción y el grado de curado aumenta ligeramente. La temperatura en el centro del sistema comienza a aumentar rápidamente debido al calor generado por la reacción epoxi-amina. Este aumento es mayor en el centro debido a que la temperatura aumenta por la contribución del calor generado por la resina alrededor del material en el centro y debido a problemas de disipación, que son más importantes en el centro, ya que es el área más alejada del vaso. En este punto, la reticulación se produce a una velocidad más rápida, lo que conduce a un grado de curado no uniforme<sup>13:15:37</sup>. Con el tiempo, la reacción termina, el sistema alcanza un alto grado de curado, y no se genera más calor. Luego, la temperatura disminuye. La temperatura del material en contacto con el vidrio disminuye más rápido y la temperatura en el centro se disipa más lentamente. Finalmente, como era de esperar, la temperatura tiende a ser la del horno. Se obtiene un grado de curado completo en la muestra.

En el sistema con 4 cm de espesor, el calor en el horno comienza a calentar la resina de la parte exterior del vidrio, pero el calentamiento del sistema es más lento ya que la cantidad de resina a calentar es mayor al haber 4 cm de espesor. En algunas áreas la reacción comienza incluso antes de que el centro se caliente, como puede verse en el perfil del sistema a 47,5 min. También se puede observar que el vidrio tiene cierto efecto aislante en el sistema. A medida que el calentamiento del sistema continúa, el centro se calienta y el calor generado por el material en el centro es mayor. El grado de curado sigue un comportamiento similar al explicado para la temperatura. Con la evolución del tiempo, la reacción termina y la temperatura disminuye como se ha explicado anteriormente. La temperatura sigue siendo superior a 90 °C después de 2,7 h, lo que demuestra que el proceso de enfriamiento es más lento para este sistema, debido a los problemas de disipación atribuidos al mayor volumen de resina.

La evolución temporal de la temperatura y la distribución del grado de curado proporcionada por el modelo para el sistema de epoxi-amina curado a 150 °C se presenta en la Figura 3.17 y Figura 3.18 respectivamente, para el sistema con un espesor de 0,5 cm (Figura 3.17 (a) y Figura 3.18 (a)) y 4 cm (Figura 3.17 (b) y Figura 3.18 (b)).

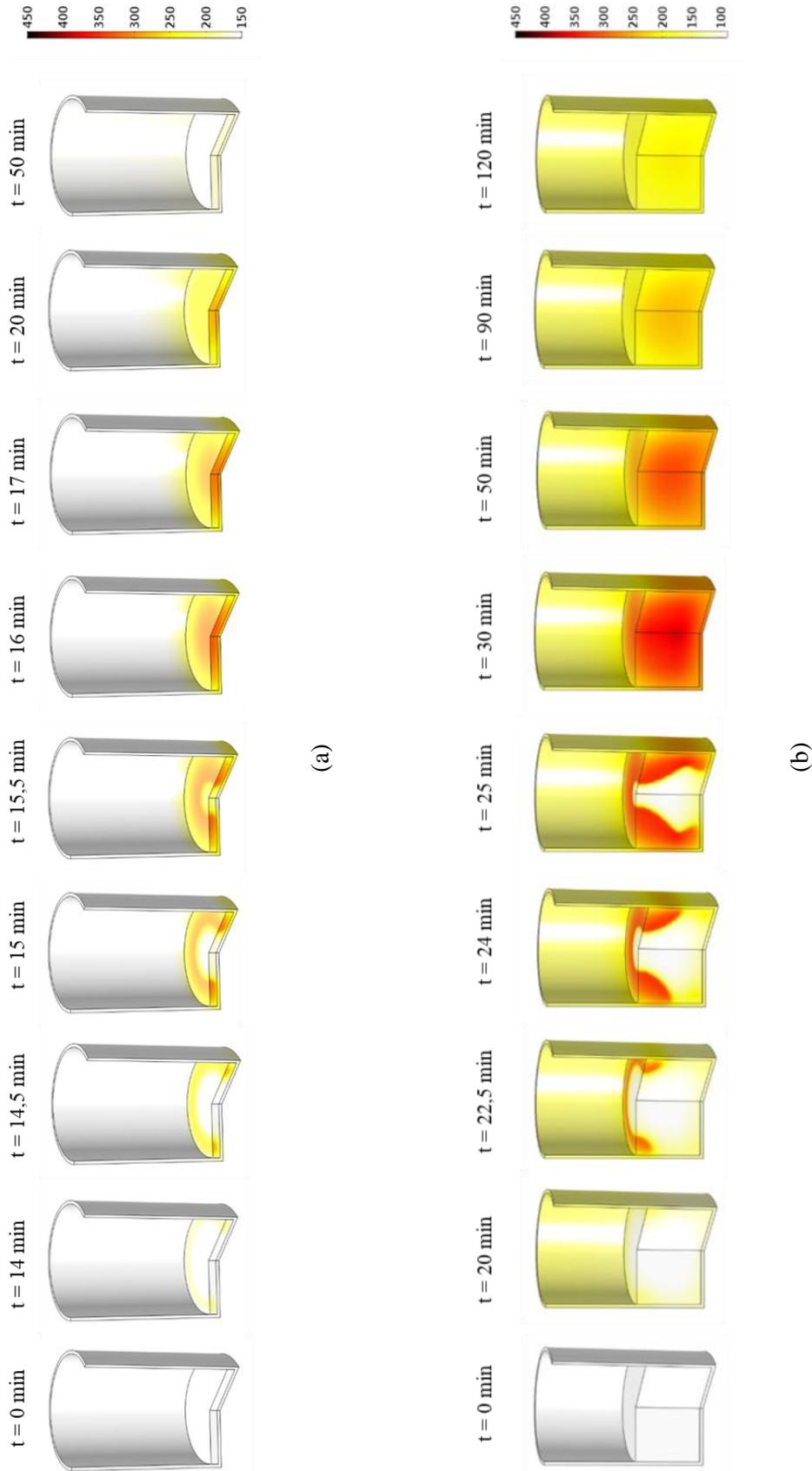


Figura 3.17. Distribución de la temperatura observada a diferentes tiempos de curado en el sistema DGEBA-DDM a una temperatura de curado de 150 °C con espesores: (a) 0,5 y (b) 4 cm.

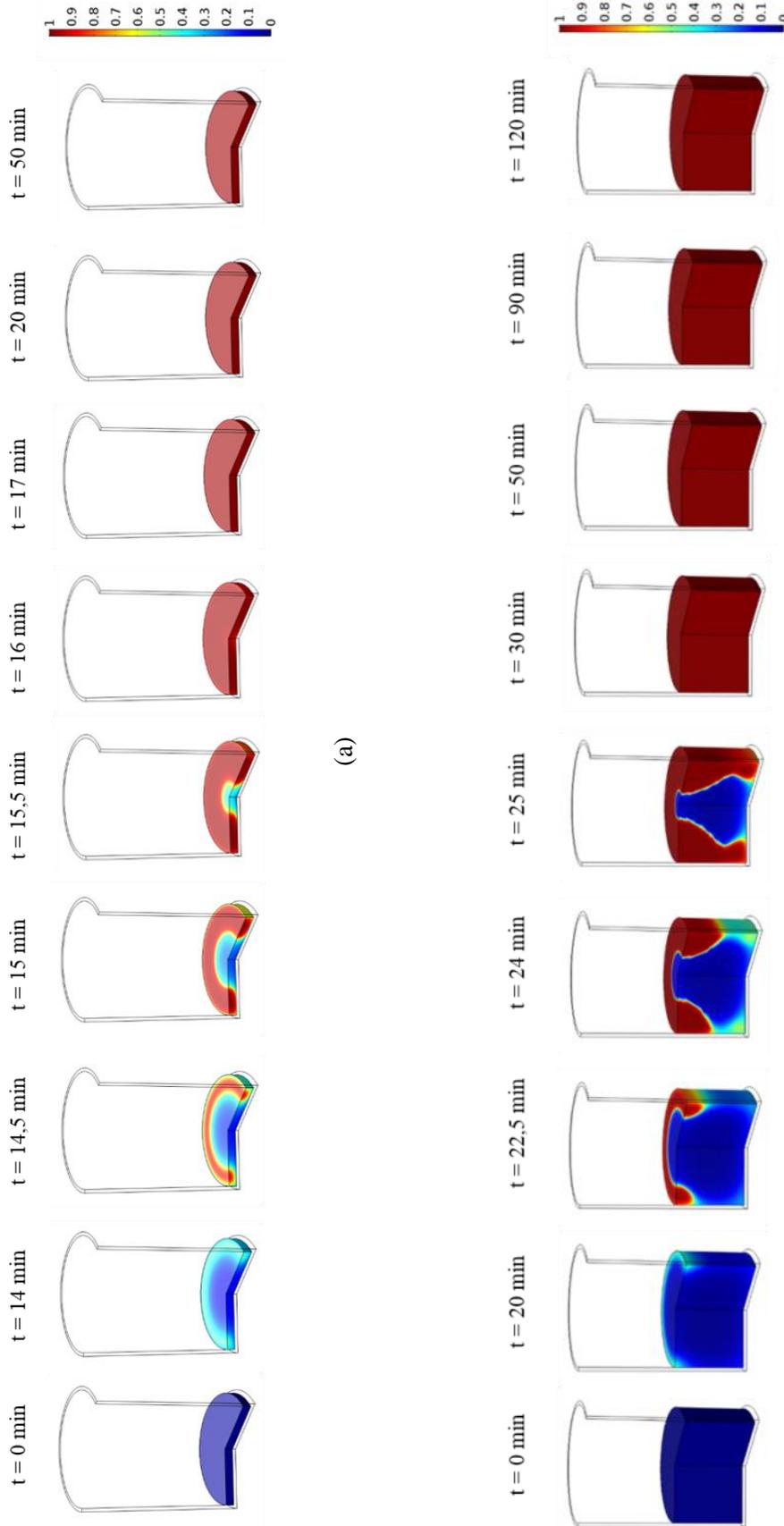


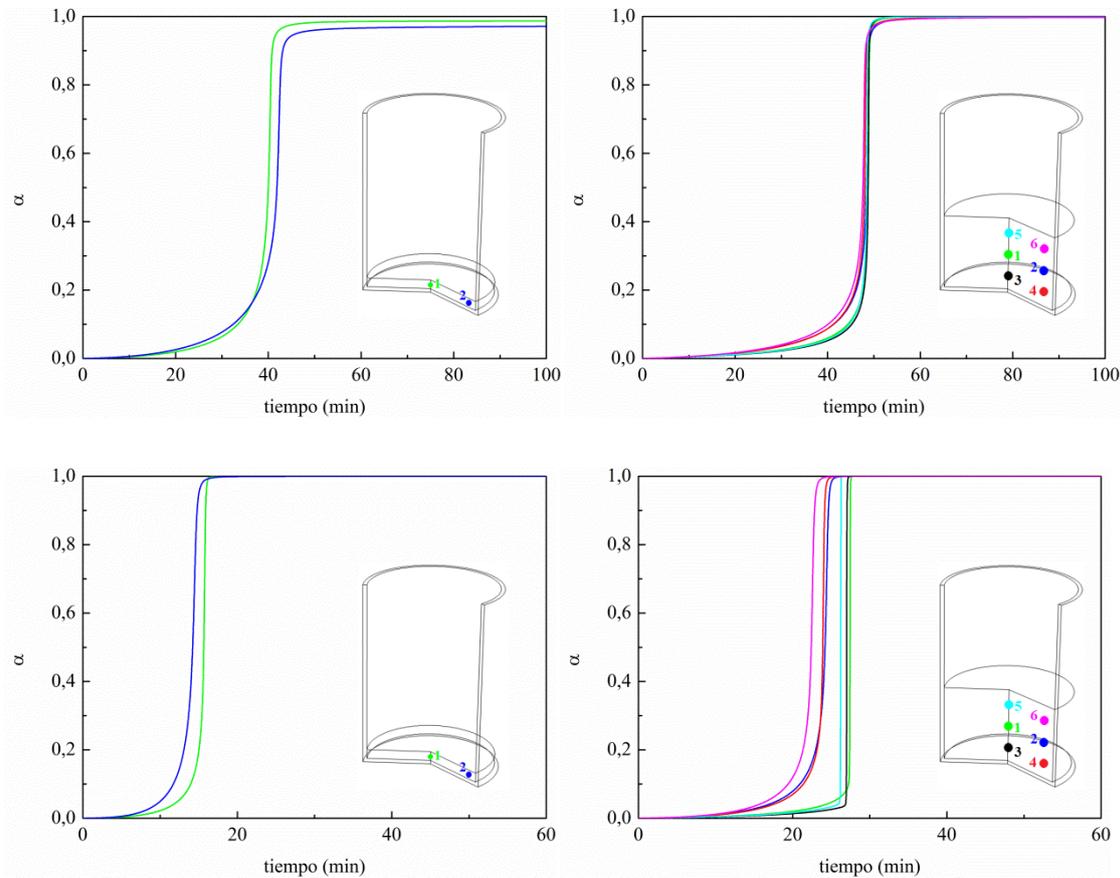
Figura 3.18. Distribución del grado de curado a diferentes tiempos en el sistema DGEBA-DDM a una temperatura de curado de 150 °C con espesores: (a) 0,5 y (b) 4 cm.

En el sistema con 0,5 cm de espesor curado a 150 °C, el calentamiento comienza más rápido que para el sistema curado a 90 °C como consecuencia de que el calor en el horno es mayor. El calor se propaga desde la parte externa hasta el centro, pero en algunas áreas la reacción se inicia incluso antes de que el centro se caliente y el grado de curado evoluciona rápidamente debido a la alta temperatura. A medida que el calentamiento del sistema continúa, el centro se calienta. Con el tiempo, la reacción termina y la temperatura disminuye. En el sistema con 4 cm de espesor, el proceso de calentamiento es más lento que en el sistema con 0,5 cm de espesor debido a la mayor cantidad de resina, pero más rápido que el mismo proceso a 90 °C. El calentamiento comienza a aumentar la temperatura de la resina desde la parte exterior del vidrio, pero debido a la elevada temperatura de curado empleada en el estudio, la reacción comienza más rápidamente y el gradiente de temperatura entre la parte exterior y el centro es superior a 200 °C en el máximo alcanzado.

También se observa una gran diferencia en el grado de curado, consiguiéndose un curado completo en la parte externa, mientras que la reacción no ha comenzado en el centro, que está más frío. El efecto aislante del vidrio también se ha observado para este sistema. Con el calentamiento, el calor generado por el material en el centro es alto, alcanzando temperaturas superiores a la temperatura de degradación del material. Como se ha explicado anteriormente, el modelo sobreestima las temperaturas máximas alcanzadas. La temperatura máxima experimental en el centro de la pieza para un espesor de 0,5 cm ha sido alrededor de 235 °C (termopar 1) y 283 °C para un espesor de 4 cm (termopar 1). Sin embargo, este análisis ayuda a diseñar un ciclo de curado adecuado evitando temperaturas cercanas a la temperatura de degradación del sistema y evitando gradientes de temperatura significativos dentro de la muestra. Finalmente, la reacción termina y la temperatura disminuye de forma más lenta que para el sistema con 0,5 cm de espesor.

Analizando la evolución del grado de curado modelizado para cada punto del sistema en función de la temperatura medida por los termopares (Figura 3.19), se puede observar la misma tendencia. Además, se puede observar que el gradiente de la conversión en la muestra no es demasiado significativo para el sistema curado a 90 °C, pero sí para el sistema curado a 150 °C, principalmente cuando el espesor aumenta. Estos resultados demuestran la existencia de fuertes gradientes de grado de curado dentro de las piezas de gran espesor, ya que se alcanzan temperaturas distintas en los diferentes lugares de la

pieza y destacan la importancia de un diseño de ciclo de curado adecuado para evitar diferencias en densidades de reticulación y por lo tanto en las propiedades mecánicas de estas piezas.



**Figura 3.19. Evolución prevista de la conversión con tiempo para el sistema DGEBA-DDM a temperaturas de curado de 90 °C y 150 °C para los sistemas con espesores de 0,5 cm y 4 cm.**

### 3.4. CONCLUSIONES

Se ha empleado un modelo termocinético para estudiar la distribución de la temperatura y del grado de curado en una pieza de DGEBA-DDM durante su proceso de curado. Inicialmente, el curado del sistema DGEBA-DDM se ha investigado por calorimetría diferencial de barrido isoterma y dinámica. Se ha aplicado el modelo fenomenológico de Kamal y Sourour para ajustar los resultados experimentales, pero el modelo se desvía a altos niveles de conversión al aparecer problemas de difusión. Para considerar el efecto de la difusión, el modelo cinético de curado de Kamal y Sourour se ha ampliado incluyendo un término que considera este factor, propuesto por Chern y Phoehlein. Se

ha obtenido un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo ampliado en todo el rango de temperaturas analizado.

Para el estudio de la transferencia de calor en el sistema DGEBA-DDM se ha realizado un análisis de transferencia de calor transitorio no lineal combinado con un modelo cinético de curado basado en procedimientos de elementos finitos. El modelo puede describir el curado de la matriz termoendurecible como un proceso no homogéneo que tiene en cuenta el comportamiento exotérmico de la reacción química. Esta heterogeneidad es más notable a medida que el espesor aumenta debido al efecto de masa.

La temperatura y la distribución del grado de curado para el sistema DGEBA-DDM durante el proceso de curado predicho por el modelo se ha comparado con los resultados experimentales. Los datos experimentales han mostrado que el procedimiento de simulación proporciona predicciones cualitativamente razonables, pero se requieren más investigaciones y mediciones adicionales para obtener mejores predicciones cuantitativas. Los resultados han indicado que el modelo ajusta adecuadamente el calentamiento que sufre la muestra, la posición temporal a la que la temperatura comienza a aumentar debido al calor generado durante la reacción epoxi-amina y también la velocidad a la que la temperatura aumenta, pero sobreestima las temperaturas máximas alcanzadas por el sistema como consecuencia de la reacción. Sin embargo, el modelo propuesto se muestra como una potente herramienta para diseñar ciclos de curado óptimos para resinas termoendurecibles, permitiendo evitar temperaturas cercanas a la temperatura de degradación del sistema y evitando gradientes de temperatura significativos dentro de la muestra.

El presente modelo termocinético permite una mayor comprensión del proceso de curado de la resina epoxi. El modelo es capaz de predecir ciclos de curado óptimos para resinas termoendurecibles, obteniendo grados de curado controlados. El control de curado adecuado evita problemas de degradación por calor debido al exceso de calor, evita los gradientes de temperatura a través del sistema y reduce los tiempos de curado sin implicar la calidad de la pieza.



# Capítulo 4

---

## **Modificación de las propiedades de la resina mediante la inclusión de grafeno**



## 4.1. INTRODUCCIÓN

### 4.1.1. El grafeno

Como se ha comentado en la introducción, existen diversas estrategias para mejorar la resistencia a la propagación de grietas y la tenacidad de las resinas epoxídicas. Entre ellas, en los últimos años ha cobrado gran importancia la incorporación de grafeno.

El grafeno es una forma bidimensional del carbono consistente en átomos unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes basados en la hibridación  $sp^2$  en una superficie uniforme y semiplana de un átomo de espesor ( $\sim 1,42 \text{ \AA}$ ) que están densamente empaquetados en una red cristalina. Esto significa que forman tres enlaces covalentes en el mismo plano con un ángulo de  $120,8^\circ$ , con el fin de formar una estructura hexagonal, similar a la de un panal de abejas. El grafeno se puede considerar como la unidad básica de distintas estructuras de carbono, como el grafito, los fullerenos o los nanotubos de carbono (Figura 4.1). Desde un punto de vista estructural, el grafeno es el material más delgado jamás obtenido: una lámina de grafeno tiene un espesor de  $3,35 \text{ \AA}$  (es decir,  $3,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ). Un cabello humano tiene un diámetro en el rango  $0,02\text{-}0,20 \text{ mm}$  (esto es,  $2\text{-}200 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ ), por tanto, el grafeno es 100.000 veces más delgado que el cabello más fino. Como monocapa presenta un área superficial alta ( $2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

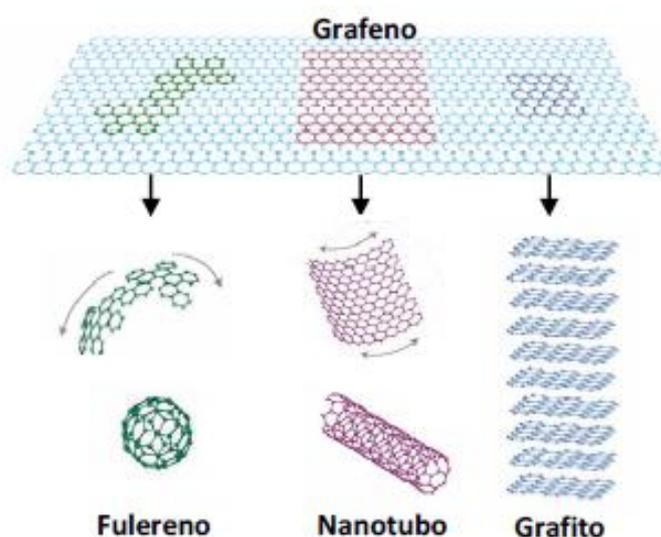


Figura 4.1. Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno bidimensional<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, 6, 183-191 (2007).

El grafeno fue aislado por primera vez por los físicos Geim y Novoselov<sup>2</sup> mediante exfoliación micromecánica de grafito aprovechando las débiles interacciones cohesivas entre los planos atómicos (002) que forman este material. Desde entonces, el grafeno ha despertado un gran interés en la comunidad científica. Sólo seis años después, en el año 2010, Geim y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de las extraordinarias propiedades que mostraba el grafeno.

#### 4.1.1.1. Propiedades

El grafeno ha generado mucho interés debido a su alta superficie específica y a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas<sup>3</sup>.

— *Propiedades mecánicas.* Es uno de los materiales más fuertes del mundo, con un módulo de Young de 1100 GPa (medido por nanoindentación en un microscopio de fuerza atómica) y una resistencia a la rotura de 130 GPa, 200 veces mayor que el acero<sup>3-6</sup>, lo que lo revela como un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse y, sin embargo, simultáneamente presenta elevada flexibilidad que se evidencia en la formación de pliegues y dobleces en sus láminas<sup>7</sup>. Además, se trata de un material muy ligero, ya que tiene una densidad de, únicamente, 0,77 mg/m<sup>2</sup>.

— *Propiedades térmicas.* Estudios recientes han demostrado valores de conductividad térmica a temperatura ambiente superiores a 5000 W/mK en el caso de grafeno prístino y libre de defectos<sup>8</sup>. La conductividad térmica del grafeno es, por tanto, mayor que la de cualquier material conocido.

---

<sup>2</sup> K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, 306, 666-669 (2004).

<sup>3</sup> Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, 22, 3906-3924 (2010).

<sup>4</sup> H. Ribeiro, W. Marcos, J. Cardoso, H.D. Resende, R. Paniago, L. Moreira, D. Camaran, G. Goulart, "Multifunctional Nanocomposites Based on Tetraethylenepentamine-Modified Graphene Oxide/epoxy," *Polymer Testing*, 43, 182-192 (2015).

<sup>5</sup> P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, "Epitaxial Graphene on Ruthenium," *Nature Materials*, 7, 406-411 (2008).

<sup>6</sup> N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G.H. Liaghata, S. Vahida, "Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials – a Review of the Current Status," *Nanoscale* 7, 10294-10329 (2015).

<sup>7</sup> C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, 321, 385-388 (2008).

<sup>8</sup> A.A. Bañandin, S. Ghost, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, "Superior thermal conductivity of single layer graphene," *Nano Letters*, 8, 902-907 (2008).

— *Propiedades ópticas.* El grafeno, debido a su espesor, es un material prácticamente transparente ya que una monolámina de grafeno absorbe solo un 2,3 % de luz incidente en una amplia gama de longitudes de onda. La absorción de luz se incrementa conforme aumenta el número de láminas de grafeno que se superponen.

— *Propiedades químicas.* El grafeno natural es químicamente anisótropo: mientras que sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos debido a la presencia de átomos de carbono con enlaces no saturados. Como la superficie del grafeno está, fundamentalmente, compuesta por planos basales se considera que, en general, el grafeno prístino posee una baja reactividad química. Sin embargo, es susceptible de sufrir reacciones de oxidación<sup>9</sup>. Esto hace posible la obtención de un derivado del grafeno, el óxido de grafeno. La presencia de grupos oxigenados en el óxido de grafeno favorece su dispersabilidad en medio acuoso y orgánico, su combinación con materiales como partículas metálicas y polímeros y su funcionalización con otras especies químicas. La reactividad química del grafeno puede variar por la presencia de impurezas o defectos, en algunos casos, las impurezas pueden tener un efecto catalítico, aumentando la reactividad.

— *Propiedades electrónicas.* El grafeno tiene una conductividad eléctrica de 6000 S/cm debido a la disposición espacial de los átomos de carbono en el grafeno y al tipo de enlace entre los carbonos, la estructura del grafeno posee orbitales  $\pi$  en los que los electrones están deslocalizados al plano del grafeno. Estos electrones determinan en gran medida las excepcionales propiedades electrónicas del grafeno, entre ellas el hecho de ser un semiconductor de gap de banda cero y su relativamente elevada conductividad eléctrica, debido a que la deslocalización electrónica produce una elevada movilidad de carga ( $20 \text{ m}^2/\text{Vs}$ )<sup>10</sup>, los electrones se desplazan sobre su superficie a una velocidad sin precedentes en ningún otro material. La calidad estructural del grafeno también afecta a la conductividad eléctrica, debido a que, en general, las impurezas y defectos estructurales actúan como centros de dispersión que inhiben la movilidad de los portadores de carga.

---

<sup>9</sup> H.O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. William Andrew Publishing/Noyes, Park Ridge, NJ (1993).

<sup>10</sup> C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hasim, M.A. Hussain. "Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications," *Carbon*, 54, 1-21 (2013).

#### 4.1.2. Métodos de síntesis de grafeno

Existen diferentes métodos para obtener grafeno, los cuales, en general se pueden dividir en dos grandes grupos (Figura 4.2):

— *Métodos Botom-Up*. Procedimientos basados en el crecimiento de la lámina a partir de átomos de carbono generados mediante la descomposición de precursores moleculares u orgánicos, generalmente a altas temperaturas, como, por ejemplo, la deposición química de fase vapor (CVD), el crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC) o el autoensamble de surfactantes. La naturaleza de las hojas obtenidas por esta aproximación es, en general, de alta calidad. Existe además un control fino del tamaño y grosor de las hojas, sin embargo los rendimientos son bajos y los costes de producción elevados.

— *Métodos Top-down*. En éstos métodos, el grafeno se forma mediante el procesado (mecánico, químico etc. ) de materiales carbonosos másicos que tienen al grafeno como su unidad estructural básica. Se basan, fundamentalmente, en el procesado del grafito, aunque también, en menor medida, de otros materiales grafiticos, como nanofibras y nanotubos de carbono. Estos métodos, por lo general, conducen a grafeno de menor calidad, pero se obtienen volúmenes mayores de material, lo cual posibilita el empleo del grafeno para la obtención de nanocomposites poliméricos. Es por ello que este estudio se centrará en los métodos *top-down*, más concretamente, en la oxidación de grafito.

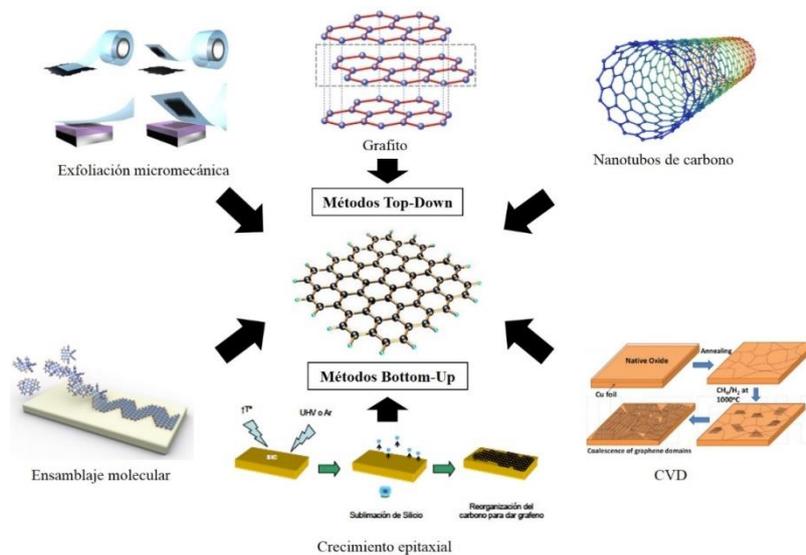
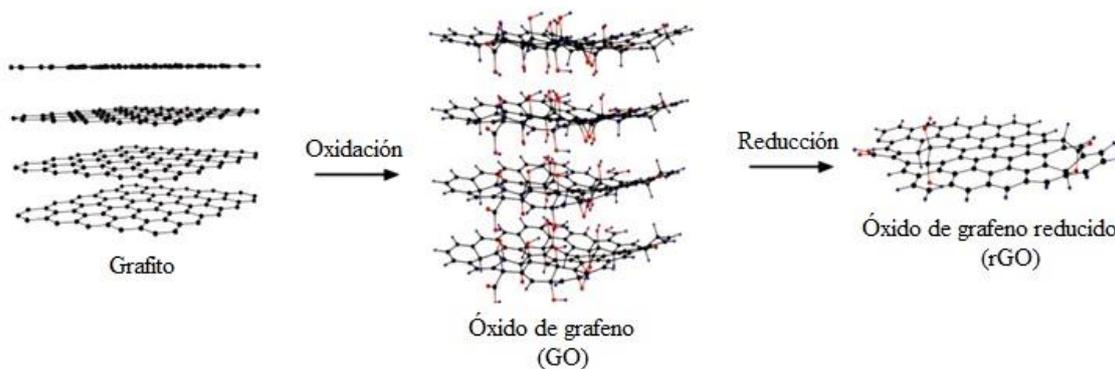


Figura 4.2. Métodos de obtención de grafeno.

### 4.1.3. Oxidación de grafito

Otro método de preparación del grafeno mediante técnicas de suspensión coloidal parte de la oxidación de grafito para obtener óxido de grafeno (GO) que posteriormente es reducido a óxido de grafeno reducido (rGO), el cual tiene propiedades muy similares a las del grafeno en tanto en cuanto más logre reducirse sin deformar la estructura grafenítica. Esta ruta química conduce a un grafeno con menor homogeneidad y pureza, pero que es ampliamente utilizado debido tanto a la fácil escalabilidad del proceso, como a los menores costos involucrados, lo que permite su uso como aditivo en la industria de nanocompuestos poliméricos<sup>11,12</sup>. Además, esta es una ruta muy flexible y permite obtener grafeno con diferentes propiedades mediante una modificación del material de grafito de partida, el método o condiciones de oxidación y el proceso de reducción.

En la Figura 4.3 se muestra un esquema del proceso descrito. En el proceso de oxidación se emplean agentes oxidantes en medio ácido, obteniéndose un material que posee una estructura laminar semejante al grafito, si bien, los planos basales que constituyen dicha estructura son láminas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente funcionalizadas y presentan aleatoriamente grupos hidroxilo y epoxy, mientras que en los bordes de los planos pueden encontrarse grupos carboxilo y carbonilo.



**Figura 4.3. Esquema del método químico de obtención del grafeno.**

<sup>11</sup> R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz, "Oxidation of graphite by different modified Hummers Methods," *New Carbon Materials*, 32, 15-20 (2017).

<sup>12</sup> H. Yao, S.A. Hawkins, H.J. Sue, "Preparation of epoxy nanocomposites containing well-dispersed graphene nanosheets," *Composites Science and Technology*, 146, 161-168 (2017).

La presencia de estos grupos funcionales oxigenados confiere carácter hidrófilo y polar a las láminas, al mismo tiempo que aumenta la distancia interlaminar favoreciendo la exfoliación del óxido de grafito. Dicha exfoliación puede llevarse a cabo en agua y en algunos disolventes polares mediante ultrasonidos o agitación prolongada, obteniéndose una dispersión coloidal estable de láminas monocapa de óxido de grafito, es decir, láminas de óxido de grafeno.

Cabe destacar que las características estructurales tanto del óxido de grafito, como del GO resultante, estarán fuertemente influenciadas por el procedimiento de oxidación y el grafito de partida empleados. Debido a la presencia de estos grupos oxigenados, gran parte de los átomos de carbono en el óxido de grafito adquieren hibridación  $sp^3$ , la cual es la responsable de su carácter eléctricamente aislante.

El rGO se obtiene a partir de óxido de grafito por múltiples vías como la reducción química (empleando agentes reductores como hidracina<sup>13</sup>, hidroquinona<sup>14</sup>, borohidruro sódico<sup>15</sup>, ácido ascórbico<sup>16</sup>, etc.), el tratamiento térmico<sup>17</sup> (la pérdida de grupos oxigenados del GO se produce espontáneamente a temperaturas moderadamente altas), la reducción fotocatalítica<sup>18</sup> o la reducción electroquímica<sup>19</sup>.

Entre las ventajas de usar este procedimiento destacan por un lado el uso del óxido de grafito que permite obtener grandes cantidades de un material similar al grafeno, óxido de grafeno reducido y, por otro, la presencia en el óxido de grafito de grupos funcionales muy diversos (hidroxilo, carboxilo, carbonilo, epoxi, etc) con reactividad

---

<sup>13</sup> S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, 45, 1558–1565 (2007).

<sup>14</sup> G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, "Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets," *Carbon*, 47, 1359–1364 (2009).

<sup>15</sup> H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J. M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance," *Advanced Functional Materials*, 19, 1987–1992 (2009).

<sup>16</sup> M.J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions," *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6426–6432 (2010).

<sup>17</sup> Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff, "Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets," *ACS Nano*, 4, 1227–1233 (2010).

<sup>18</sup> O. Akhavan, "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol," *Carbon*, 49, 11–18 (2010).

<sup>19</sup> M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, "Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films," *Chemistry European journal*, 15, 6116–6120 (2009).

específica que permiten modificar el material por medio de multitud de reacciones químicas.

#### **4.1.4. Desarrollo de nanocomposites basados en óxido de grafeno**

Debido a esta combinación de flexibilidad y resistencia, ofrece un increíble potencial para su aplicación en industrias tan importantes como la del automóvil y la aeronáutica. Así, se ha propuesto el uso del grafeno como elemento de refuerzo en materiales compuestos, grafeno-polímero. Aunque el grafeno prístino presenta mejores propiedades mecánicas que el óxido de grafeno reducido debido a que los defectos y grupos funcionales de este último tiende a disminuir sus propiedades mecánicas, la presencia de dichos grupos puede ser beneficiosa, ya que puede mejorar su interacción interfacial con la matriz, facilitando la transferencia de esfuerzos de la matriz a la lámina y consiguiendo con ello buenas propiedades mecánicas en el material compuesto final. Por otra parte, el grafeno prístino no es compatible con polímeros orgánicos y no forma compuestos homogéneos. Así mismo, este comportamiento del grafeno también puede ser interesante para su uso en nanotecnología, ya que podría aguantar grandes presiones sin apenas deformarse.

Las ventajas de los nanocompuestos poliméricos derivados de la presencia de una morfología exfoliada del grafeno incluyen también mayores temperaturas de transición vítrea, rigidez y resistencia debido a los efectos de confinamiento de la cadena polimérica resultantes de la superficie desarrollada. Sin embargo, la mejora de las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos epoxi depende de la distribución de las capas de grafeno en la matriz polimérica, así como de la unión interfacial entre las capas de grafeno y la matriz polimérica. Por lo tanto, la aglomeración de grafeno ha sido una de las principales barreras que han limitado su uso como agente de refuerzo mecánico. Por el contrario, las hojas de óxido de grafeno (GO) son grafeno altamente oxigenado que contienen diferentes grupos funcionales, tales como epoxi, alcohol, cetona, carboxílico y éter, y/o presencia de residuos que pueden alterar significativamente las interacciones de van der Waals, haciéndolas más compatibles con

los polímeros orgánicos<sup>20-22</sup>. Por esta razón recientes investigaciones han mostrado considerable interés en el campo de los nanocomposites modificados con óxido de grafeno<sup>3,16,23-31</sup>.

Con el fin de aumentar la dispersión de grafeno en diferentes ambientes químicos, se han propuesto un gran número de rutas de modificación química de su superficie<sup>24,32,33</sup>. Muchas de estas estrategias se basan en procesos de oxidación inicial<sup>16,34</sup>.

Entender el comportamiento de curado de los sistemas epoxi es esencial, ya que las propiedades térmicas y mecánicas de los compuestos epoxi dependen de la formación de la red molecular reticulada en el sistema y de la estructura de la región interfásica entre la fase continua (resina) y la fase discontinua (reforzamiento). Es por ello que en

---

<sup>20</sup> T. Kuilla, S. Bhadrab, D. Yaea, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites," *Progress in Polymer Science*, 35, 1350–1375 (2010).

<sup>21</sup> M.J. Mcallister J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, "Expansion of Graphite," *Society*, 19, 4396–4404 (2007).

<sup>22</sup> A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids," *Society*, 19, 6050–6055 (2003).

<sup>23</sup> G.B. Olowjoba, S. Eslava, E.S. Gutierrez, A.J. Kinloch, C. Mattevi, V.G. Rocha, A.C. Taylor, "In Situ Thermally Reduced Graphene Oxide/epoxy Composites: Thermal and Mechanical Properties," *Applied Nanoscience*, 6, 1015–1022 (2016).

<sup>24</sup> S.M. Suresh Kumar, K. Subramanian, "Enhancement in Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties of Functionalized Graphene Oxide Reinforced Epoxy Composites," *Advances in Polymer Technology*, 0, 1–10 (2016).

<sup>25</sup> B. Ahmadi-Moghadam, M. Sharafimasooleh, S. Shadlou, F. Taheri, "Effect of Functionalization of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical Response of Graphene/epoxy Composites," *Materials and Design*, 66, 142–149 (2015).

<sup>26</sup> D.G.D. Galpaya, J.F.S. Fernando, L. Rintoul, N. Motta, E.R. Waclawik, C. Yan, G.A. George, "The Effect of Graphene Oxide and Its Oxidized Debris on the Cure Chemistry and Interphase Structure of Epoxy Nanocomposites," *Polymer*, 71, 122–134 (2015).

<sup>27</sup> J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam, "Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites," *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015).

<sup>28</sup> D. Galpaya, M. Wang, G. George, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, "Preparation of Graphene Oxide/epoxy Nanocomposites with Significantly Improved Mechanical Properties," *Journal of Applied Physics*, 116, 053518 (2014).

<sup>29</sup> X. Hu, R. Qi, J. Zhu, J. Lu, Y. Luo, J. Jin, P. Jiang, "Preparation and Properties of Dopamine Reduced Graphene Oxide and Its Composites of Epoxy," *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 1–9 (2014).

<sup>30</sup> T. Liu, Z. Zhao, W.W. Tjiu, J. Lv, Ch. Wei, "Preparation and Characterization of Epoxy Nanocomposites Containing Surface-Modified Graphene Oxide," *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 2–7 (2014).

<sup>31</sup> D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, "The Chemistry of Graphene Oxide," *Chemical society reviews*, 39, 228–240 (2010).

<sup>32</sup> Y. Hu, J. Shen, N. Li, H. Ma, M. Shi, B. Yan, W. Huang, W. Wang, M. Ye, "Comparison of the Thermal Properties between Composites Reinforced by Raw and Amino-Functionalized Carbon Materials," *Composites Science and Technology*, 70, 2176–2182 (2010).

<sup>33</sup> T. Kuilla, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee "Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications," *Progress in Materials Science*, 57, 1061–1105 (2012).

<sup>34</sup> J.P. Rourke, P.A. Pandey, J.J. Moore, M. Bates, I.A. Kinloch, R.J. Young, N.R. Wilson, "The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets," *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 3173–3177 (2011).

este capítulo se ha estudiado la cinética de curado de los nanocompuestos epoxídicos preparados mediante la incorporación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Por otro lado, se ha analizado el efecto de la reducción de óxido de grafeno y la adición de óxido de grafeno sobre las propiedades térmico-mecánicas de los sistemas epoxi-amina. El estudio se centra en la interacción química entre los grupos funcionales de las superficies GO y rGO con el sistema epoxi-amina y los efectos de estas interacciones sobre las propiedades térmico-mecánicas y sobre la exfoliación, intercalación y distribución de los nanoaditivos en los compuestos epoxi.

## 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Materiales

Para el estudio del efecto del grafeno sobre las propiedades del sistema DGBA-DDM, se ha utilizado el mismo sistema epoxi-amina empleado anteriormente. Para la preparación del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido se ha seleccionado un grafito en polvo comercial de Acros Organic que contiene como mínimo 99 % de carbono, 0,8 % máximo de cenizas y 0,05 % máximo de azufre. Para la oxidación del grafito, se ha utilizado nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) de Acros Organic, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (95-97 %), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) (extra puro) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30 %) de Scharlau. Para la reducción del GO, se utilizó hidracina monohidratada (64 – 65 %) de Sigma Aldrich. Todos los reactivos se han utilizado sin purificación adicional.

### 4.2.2. Preparación de muestras

#### 4.2.2.1. Preparación de GO y rGO

Se ha utilizado el método Hummers y Offeman modificado seguido de una reducción química con hidrazina<sup>35</sup> para realizar la síntesis del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

---

<sup>35</sup> C. Nethravathi, M. Rajamathi, “Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide,” *Carbon*, 46, 1994–1998 (2008).

De forma resumida, 5 g de polvo de grafito se añaden en 115 ml de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en un recipiente de reacción de 1 L manteniéndose la mezcla a 10 °C. A continuación, se añade gradualmente una mezcla de 15 g de permanganato de potasio y 2,5 g de nitrato de sodio con agitación mecánica, manteniendo la temperatura de la mezcla por debajo de los 20 °C. La temperatura se eleva a 35 °C y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 30 min. A continuación, se añaden 140 ml de agua gota a gota (10 ml/min) aumentando la temperatura del sistema a 98 °C y la mezcla se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. A continuación, se añaden 250 ml de agua destilada a la solución, seguido de 25 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % en volumen para terminar la reacción<sup>35,36</sup>. Después de enfriar la disolución, la muestra se sonica 15 min a temperatura ambiente utilizando un equipo Sonics VCX 750 y el producto sólido se separa por centrifugación, lavando la muestra repetidamente con una solución de HCl al 5% en peso para eliminar las trazas de sulfatos y con agua destilada para eliminar los residuos de permanganato. Finalmente, la muestra de GO resultante se seca durante una noche a 80–85 °C a vacío.

Para la reducción del GO, se han añadido 3 mg de GO por 1 ml de agua y se agita hasta disolución. Entonces, se añade 1 µl de hidrazina por 1 ml de agua y la mezcla se mantiene bajo agitación durante 8 h a 80 °C. El proceso se completa tras limpiar el rGO con agua destilada para eliminar la hidrazina residual y tras secar el producto durante una noche a vacío entre 80 y 85 °C<sup>37</sup>.

#### 4.2.2.2. Preparación de mezclas epoxi - GO y rGO

El GO y rGO sintetizados se han incorporado en concentraciones entre 0 y 5 % en peso al sistema epoxi-amina. Para ello, previo a su utilización, GO y rGO se han secado a 100 °C durante 2 h. Luego se han dispersado en la resina epoxi mediante agitación mecánica durante 15 min y sonicación a temperatura ambiente durante 30 s a una potencia del 30%. El endurecedor se añadió a la mezcla en una relación en peso estequiométrica epoxi-amina (1:0,275) a 80 °C agitando vigorosamente durante 5 min.

---

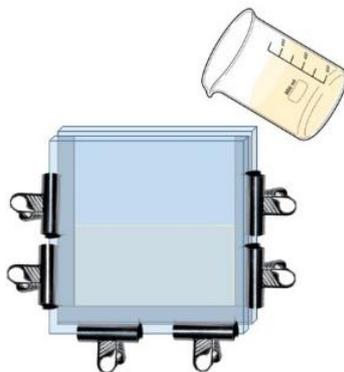
<sup>36</sup> G. He, H. Chen, J. Zhu, F. Bei, X. Sun, X. Wang, "Synthesis and Characterization of Graphene Paper with Controllable Properties via Chemical Reduction," *Journal of Materials Chemistry*, 21, 14631-14638 (2011).

<sup>37</sup> S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, "Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide," *Carbon*, 49, 3019–3023 (2011).

El sistema epoxi-amina puro se ha preparado de la misma manera para comparar los resultados obtenidos.

Con los sistemas preparados se han conformado placas rectangulares de 1mm de espesor de las que posteriormente se obtuvieron probetas para la caracterización de los materiales. Para ello, se preparó un molde utilizando vidrios templados NEOCERAM junto con una placa de acero inoxidable en forma de U con un espesor fijo de 1mm. En primer lugar, se aplica una capa de sellador XTEND XTR de la marca comercial Axel sobre los cristales para evitar que la muestra líquida salga por los pequeños poros que quedan entre el vidrio y el acero. Dado que las resinas epoxi son excelentes adhesivos como consecuencia de su estructura química, rica en grupos polares hidroxilos y éteres, se hace necesario el uso de un agente antiadherente que permita y facilite el proceso de desmoldeo del material una vez que la resina ha sido curada en el molde. Así, se ha utilizado un desmoldeante comercial XTEND 19RSS de la marca Axel, el cual resiste altas temperaturas, no contaminando la muestra y no reaccionando con ella.

Los cristales con la placa de acero inoxidable entre ambos, se sujetan con unas pinzas. La mezcla reactiva, tras haber sido desgasificada en una estufa de vacío (Selecta Vaciotem TV), se vierte por la ranura del molde como se muestra en la Figura 4.4, rellenándose el molde con la mezcla por gravedad. Todo el molde es introducido en la estufa y el sistema se cura a 90 °C durante 4 h. Una vez curada la resina, se obtiene una placa a partir de la cual se cortan las probetas para su posterior caracterización, utilizando una multiherramienta Dremel 4000 JF.



**Figura 4.4.** Esquema del molde utilizado para la obtención de probetas de DMA.

### **4.2.3. Técnicas de caracterización**

#### 4.2.3.1. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se ha utilizado para la caracterización de los grafenos preparados en este capítulo. Los espectros se han obtenido utilizando un equipo FT/IR-4700 de Jasco acoplado con un accesorio de reflexión total atenuada PIKE GladiATR. El rango de medida ha sido de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3.2. Termogravimetría (TGA)

Para la caracterización termogravimétrica se ha empleado un analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA instruments. Los análisis se han llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta  $700\text{ °C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ °C/min}$ , bajo atmosfera de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ ml/min}$ ).

#### 4.2.3.3. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

Se han realizaron medidas XPS para la caracterización de GO y rGO. Para ello, se ha utilizado un sistema SPECS equipado con un espectrómetro Phoibos 150 1D-DLD y una fuente de radiación monocromática Al  $K\alpha$  ( $1486,7\text{ eV}$ ). Se ha realizado un análisis inicial de los elementos presentes (energía de paso  $1\text{ eV}$ , tiempo de permanencia  $0,1\text{ s}$ , energía de paso  $80\text{ eV}$ ) y posteriormente se ha realizado un análisis detallado de los elementos con un ángulo de salida de electrones de  $90^\circ$  (detalles del barrido: energía de paso  $0,1\text{ eV}$ , tiempo de permanencia  $0,1\text{ s}$ , energías de paso  $30$  y  $100\text{ eV}$ ). Los espectros han sido ajustados mediante el software CasaXPS 2.3.16, el cual modeliza las contribuciones de Gauss-Lorentzianas, después de la eliminación del fondo.

#### 4.2.3.4. Difracción de rayos X (XRD)

Se han realizaron patrones de difracción de rayos X de las muestras de grafito, GO y rGO, así como de los compuestos preparados de epoxi-GO y rGO.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo para la identificación y la deconvolución de la señal de los máximos se recogieron utilizando un difractoro

automático PHILIPS X'PERT PRO. Las condiciones de funcionamiento fueron 40 kV y 40 mA, en configuración theta-theta, monocromador secundario con radiación Cu-K ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) y un detector de estado sólido PIXcel.

La evaluación de la textura de las muestras epoxi-GO y rGO se ha realizado mediante un difractómetro Bruker D8 Discover equipado con un tubo Cr y filtro Ni ( $\lambda = 2,298 \text{ \AA}$ ), un sistema PolyCap<sup>TM</sup> para la generación de un haz paralelo (divergencia de  $0,25^\circ$ ) y un detector 1-D LynxEye (longitud activa en  $2\theta = 2,7^\circ$ ). La muestra se montó en un cuna de Euler con control automático en los ejes X-Y-Z. Los datos fueron recogidos para la reflexión (002) a  $2\theta = 39,32^\circ$  (utilizando un modo fijo para el detector y un tiempo de medida por orientación de 80 s). La recogida de datos se ha realizado en modo estándar con  $5^\circ$  de  $\delta$ , se ha medido el círculo completo 0-360 en incrementos de  $5^\circ$  en Phi ( $\varphi$ ), y de 0 a  $75^\circ$  con incrementos de  $5^\circ$  en el rango Psi ( $\psi$ ) con un total de 693 orientaciones.

El análisis de textura utilizando la difracción de rayos X se ha realizado mediante el análisis de las figuras de polo. Tales medidas se han realizado midiendo la intensidad de los máximos en  $2\theta$  para distintas orientaciones moviendo la muestra a través de los ángulos Psi y Phi mediante la cuna de Euler. Las intensidades medidas se representan gráficamente como un mapa de densidades donde la distribución hemisférica de la intensidad medida se proyecta sobre una "figura polo" 2D que muestra la variación de intensidad con la orientación de la muestra.

#### 4.2.3.5. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

La morfología de las muestras epoxi-GO y epoxi-rGO ha sido analizada mediante un microscopio electrónico de transmisión TECNAI G2 20 TWIN (FEI), el cual opera con un voltaje de aceleración de 200 kV en modo de imagen de campo luminoso. Para llevar a cabo la medida, las muestras han sido previamente cortadas a temperatura ambiente con un ultramicrotomo Leica EMUM 6 utilizando una cuchilla de diamante. Los cortes ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) se colocaron sobre una rejilla de cobre de malla 300 para su análisis.

#### 4.2.3.6. Espectroscopía Raman

Las medidas por microscopía Raman fueron realizadas mediante un espectrómetro InVia Raman acoplado a un microscopio Leica DMLM. Para las medidas se usó un objetivo Leica 50x N Plan (apertura 0,75). Para la visualización y enfoque se utilizaron además objetivos Leica de 5x N Plan (0,12) y 20x N Plan EPI (0,40). Para las medidas de 50x la resolución lateral del microscopio es de 2mm. El espectrómetro Raman incorpora tres láseres, habiéndose empleado el de 514 nm de onda de excitación. Este láser tiene una potencia nominal en salida de 50 mW y de un máximo de 25 mW sobre la muestra. La potencia irradiada sobre la muestra puede regularse mediante filtros de densidad neutra (hasta  $5 \times 10^{-4}$  %) para evitar reacciones de fotodegradación. El espectrofotómetro Raman se calibra regularmente empleando la fuente interna de calibración, mientras que la línea de  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  de un chip de silicio se utiliza para la calibración diaria. Los espectros Raman se han adquirido entre 150 y  $3500 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Se ha empleado un tiempo de integración de 20 s y el número de adquisiciones se ha fijado en 5 para obtener una buena relación señal-ruido.

#### 4.2.3.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El estudio cinético del sistema DGEBA-DDM se ha llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los ensayos de DSC se realizaron en un equipo Mettler-Toledo DSC1 en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min), trabajando con muestras de 7 a 10 mg, tanto en modo isoterma como en dinámico. Para ello, se ha seguido el mismo procedimiento detallado en el capítulo anterior.

#### 4.2.3.8. Análisis mecánico-dinámico (DMTA)

Las medidas de DMTA se han realizado empleando un equipo Polymer Laboratories Mark II DMTA. Se han utilizado muestras rectangulares cortadas directamente de la placa y se han ensayado utilizando una mordaza en modo dual cantiléver en un rango de temperatura desde  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a tres frecuencias diferentes, 1, 3 y 10 Hz y una amplitud de  $64 \text{ }\mu\text{m}$ . Por simplicidad se muestran los resultados obtenidos con una frecuencia de 1 Hz. También se han ensayado las muestras de la resina epoxi no modificada para comparar.

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Caracterización de los grafenos

Tanto el GO como el rGO se han caracterizado utilizando las diferentes técnicas experimentales descritas, FTIR, TGA, XRD, TEM y Raman. También se ha realizado la caracterización del grafito de partida con fines comparativos.

La Figura 4.5 muestra los espectros FTIR de GO y rGO. El espectro correspondiente al grafito empleado inicialmente para su preparación se ha incluido también para su comparación. En el grafito de partida no se observa ningún pico significativo, por el contrario, el óxido de grafeno presenta varias bandas de absorción características de grupos que contienen oxígeno, demostrando que el proceso de oxidación ha sido exitoso. Se observa un pico bastante ancho a  $3400\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones de tensión del enlace O-H de grupos hidroxil y moléculas de agua. Las bandas que aparecen a  $2927\text{ cm}^{-1}$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con las vibraciones de estirado simétrica y asimétrica del enlace  $\text{CH}_2$  del GO. Estas bandas están presentes también en el grafito de partida debido a la presencia de impurezas o defectos químicos en el plano gráfico  $\text{sp}^2$ .

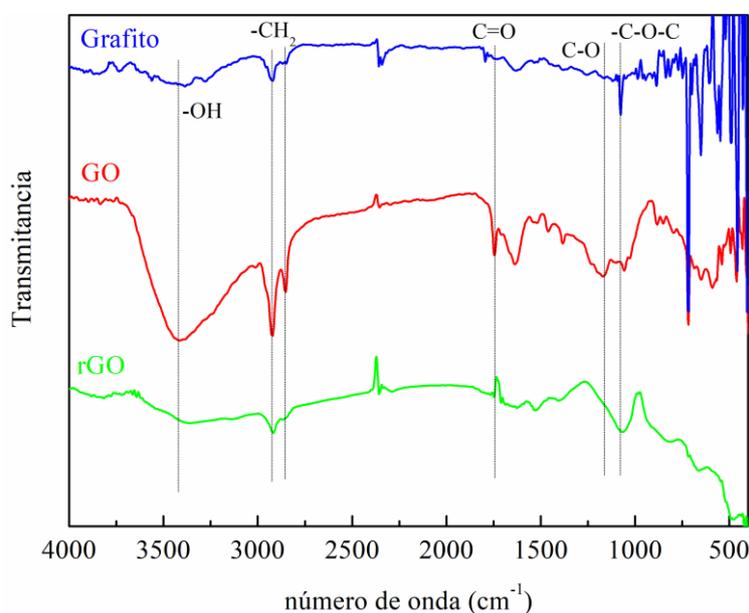
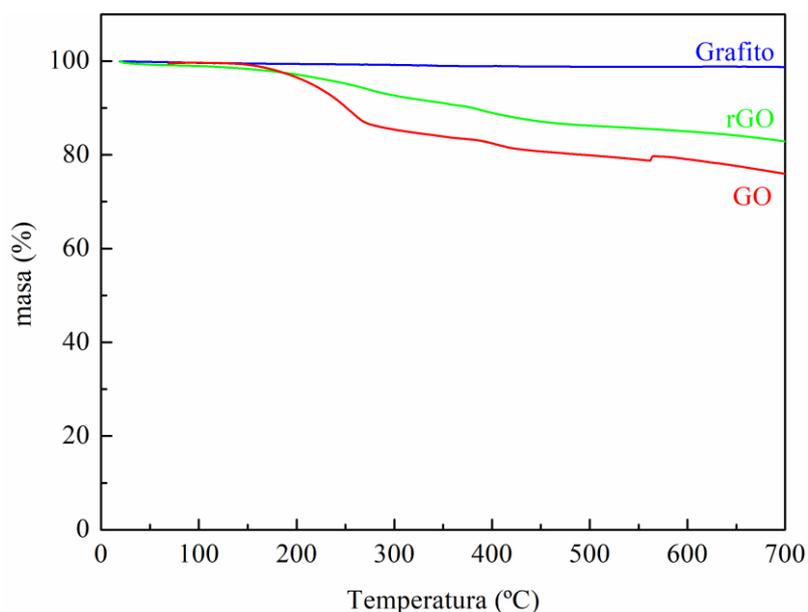


Figura 4.5. Espectros FTIR del grafito, GO y rGO.

También se ha observado cierto grado de deformación en la estructura hexagonal de la lámina de grafito mediante el análisis de XRD. La intensidad de estas bandas es mayor en la muestra de GO debido a la presencia de más defectos en la estructura y por lo

tanto a la presencia de una mayor cantidad de vibraciones C-H. También se pueden ver las bandas correspondientes a vibraciones de estirado de los enlaces C=O y C-O de los grupos -COOH generados en la superficie de las láminas de GO que aparecen a  $1743\text{ cm}^{-1}$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. También aparecen algunas bandas alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a vibraciones de estiramiento del enlace C-O-C de grupos epoxi. Por otro lado, se puede observar que las intensidades de las bandas de absorción de los grupos funcionales que contienen oxígeno se han reducido drásticamente para el rGO. La banda del carbonilo C=O ha desaparecido, pero se puede observar que el espectro mantiene una banda de absorción amplia centrada a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y presenta una nueva banda alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los grupos OH residuales en rGO<sup>38,39</sup>.

La oxidación y reducción del grafeno también ha sido verificada mediante TGA. Como se muestra en los termogramas de la Figura 4.6, el grafito no muestra ninguna pérdida de peso con la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que GO sufre diferentes pérdidas de masa.



**Figura 4.6. Termogramas TGA del grafito, GO y rGO.**

---

<sup>38</sup> E.Y. Choi, T.H. Han, J. Hong, J.E. Kim, S.H. Lee, H.W. Kim, S.O. Kim, "Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers," *Journal of Materials Chemistry*, 20, 1907-1912 (2010).

<sup>39</sup> V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanapratvat, W. Boonchompoo, A. Buasri, "Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods," *Advanced Materials Science and Engineering*, 2013, 923403 (2013).

Así, se observa una pérdida del 16 % entre 150 y 300 °C, que se debe principalmente a la eliminación de los grupos funcionales que contienen un oxígeno lábil, tales como -OH y -COOH, dando lugar a CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sup>40</sup>. A continuación, se observa una caída entre 350 y 500 °C debido a la descomposición de los grupos oxigenados en CO y H<sub>2</sub><sup>38</sup>. A partir de aquí, el GO permanece estable hasta 700 °C. La degradación de la muestra de rGO no muestra una pérdida de peso significativa por debajo de 150 °C debido a que presenta un menor contenido de agua absorbida físicamente. Más allá de esta temperatura, el rGO experimenta una pérdida de peso más lenta y gradual que el GO debido a que los grupos oxigenados han sido mayormente eliminados de la superficie de la lámina, como resultado del tratamiento de reducción química.

Además, también se emplearon XPS y XRD para analizar la estructura de GO y rGO. El XPS es una técnica analítica sensible a la superficie que es útil para determinar el ambiente químico de los átomos. Los espectros XPS se analizaron para identificar la composición química de las superficies y los posibles cambios en las características superficiales de las muestras de GO y rGO.

La Figura 4.7, muestra los espectros XPS del GO y rGO. La Tabla 4.1 proporciona un análisis de los picos de los espectros, sus energías de enlace y el porcentaje atómico de cada grupo.

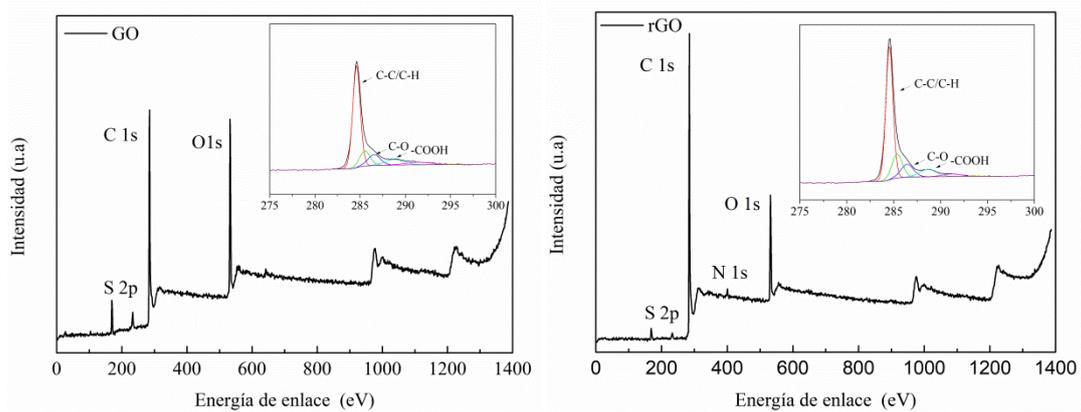
El contenido de los elementos C, O y S en la muestra de GO es de 69,5 %, 25,2 % y 5,3% respectivamente, mientras que el contenido de los elementos C, O, N y S en la muestra de rGO es de 81,4 %, 15,6 %, 1,2 % y 1,7 % , respectivamente. El espectro de XPS de GO muestra un grado considerable de oxidación que indica la presencia de diferentes grupos funcionales de oxígeno en la estructura de GO (por ejemplo grupos carbonilo, epoxi o hidroxilo).

El espectro de la muestra GO presenta diferentes picos de deconvolución, correspondientes a enlaces C-C / C-H en anillos aromáticos (284,6 eV), enlaces C-O de grupos epoxi (286,6 eV) y enlaces -COOH de grupos carboxilo (288,9 eV), respectivamente. El espectro C1s XPS de rGO también muestra estos grupos funcionales de oxígeno, indicando la presencia de enlaces C-O similares en esta

---

<sup>40</sup> H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors," *ACS Nano*, 2, 463–470 (2008).

muestra, sin embargo se observa una clara reducción en el contenido de O en la muestra de rGO, como puede verse por la relación entre la señales de C1s y O1s. Estos resultados sugieren la eliminación significativa de los grupos funcionales de oxígeno en rGO. Los valores de % At relativo en la Tabla 4.1 muestran también la disminución del contenido de O desde el 25,2 % en la muestra de GO hasta el 15,6 % en la muestra de rGO, atribuido a una reducción exitosa de GO.



**Figura 4.7. Espectros XPS de GO y rGO.**

**Tabla 4.1. Datos XPS del GO y rGO.**

		GO			rGO				
	Enlace	Posición	Area	% Conc	% At. rel	Posición	Area	% Conc	% At. rel
C	C-C, C-H	284,6	22413	42,6	69,5	284,5	26100	50,2	81,4
	C 1s	285,5	4721	9,0		285,4	6893	13,3	
	C-O	286,6	4015	7,6		286,4	4427	8,5	
	O-C=O	288,8	3121	6,0		288,6	3383	6,5	
	C 1s, sat	291,5	1945	3,7		291,2	1292	2,5	
	C 1s, sat	295,3	292	0,6		294,1	235	0,5	
O	O 1s	532,1	23890	15,5	25,2	531,7	13405	8,8	15,6
	O 1s	533,5	14881	9,6		533,2	10363	6,8	
S	S 2p (3/2)	169,1	3146	3,6	5,3	168,7	1015	1,16	1,7
	S 2p (1/2)	170,3	1573	1,8		169,9	507	0,6	
N	N 1s					400,6	1168	1,24	1,2

Para el análisis XRD del GO y rGO, se ha realizado una identificación preliminar de los picos de difracción del grafito utilizando la base de datos Archivo de Difracción de Polvo. La muestra de grafito se ha asignado al grafito hexagonal de referencia 00-041-1487, grupo espacial P63/mmc (194). Como era de esperar, el patrón de difracción del grafito está dominado por la reflexión (002) a  $2\theta = 26,70^\circ$  (ver Figura 4.8 y Tabla 4.2). Una deconvolución del pico en el rango  $2\theta$  de  $40-49^\circ$  muestra la contribución de las reflexiones de grafito (100) y (101) en el caso del grafito hexagonal y las reflexiones (101) y (012) de la fase de simetría romboédrica (Figura 4.9), indicando cierto grado de deformación en la estructura hexagonal de las láminas de grafito. El espaciamiento interplanar medido convertido en parámetros de red para grafito, se muestra en la Tabla 4.2, indicando una distancia interlaminar alrededor de  $3,34 \text{ \AA}$ .

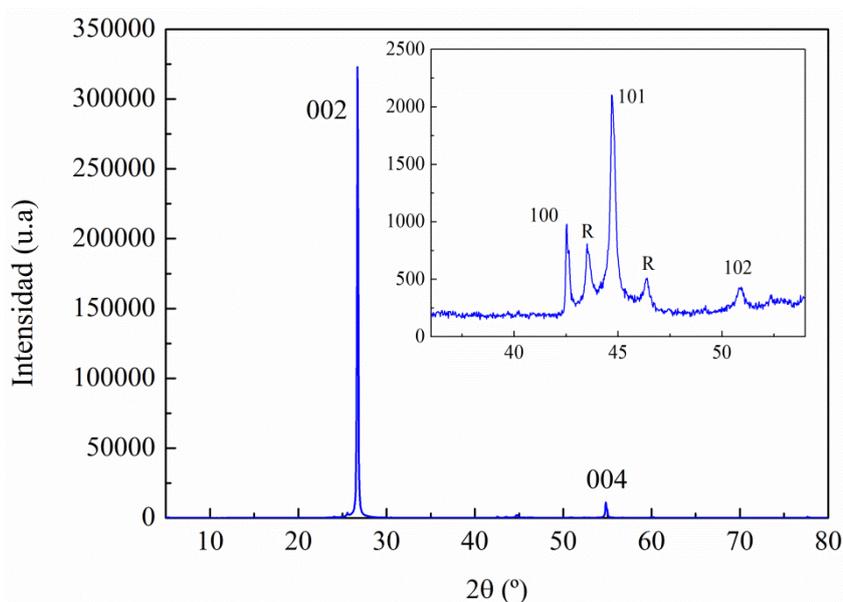


Figura 4.8. Gráfico de difracción de rayos X del grafito de partida con los índices Miller asignados. (hkl).

Tabla 4.2. Medidas del espaciado interplanar convertidas a parámetros de red para el grafito.

	(hkl)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d (Å)	Red (Å)
c	(002)	26,70	3,336	6,67
	(004)	54,82	1,673	6,69
a	(110)	77,65	1,229	2,46
R	R(101)	43,573	2,075	
	R(012)	46,346	1,958	

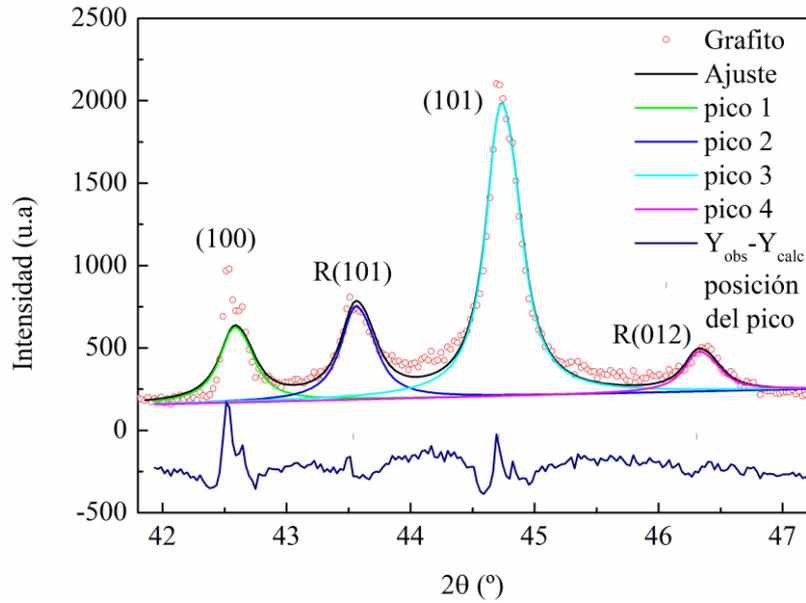


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X del grafito. Perfil de ajuste y deconvolución del rango  $2\theta$  41,5-47,5°.

En la Figura 4.10 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de GO y rGO. Se observa un ensanchamiento intenso, un desplazamiento a ángulos menores y una reducción de la intensidad puntual de los máximos correspondientes al grafito inicial, indicando distancias interplanares con mayor espaciamiento y menor cristalinidad.

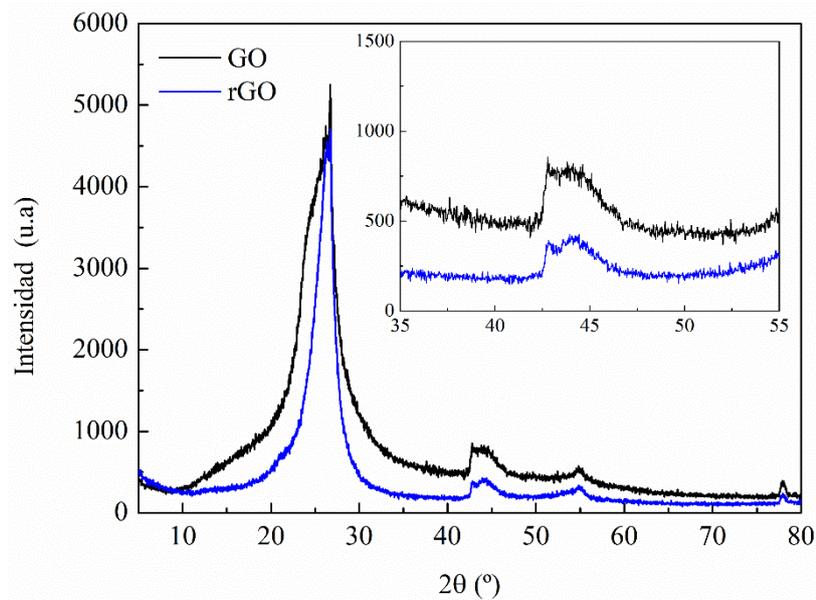
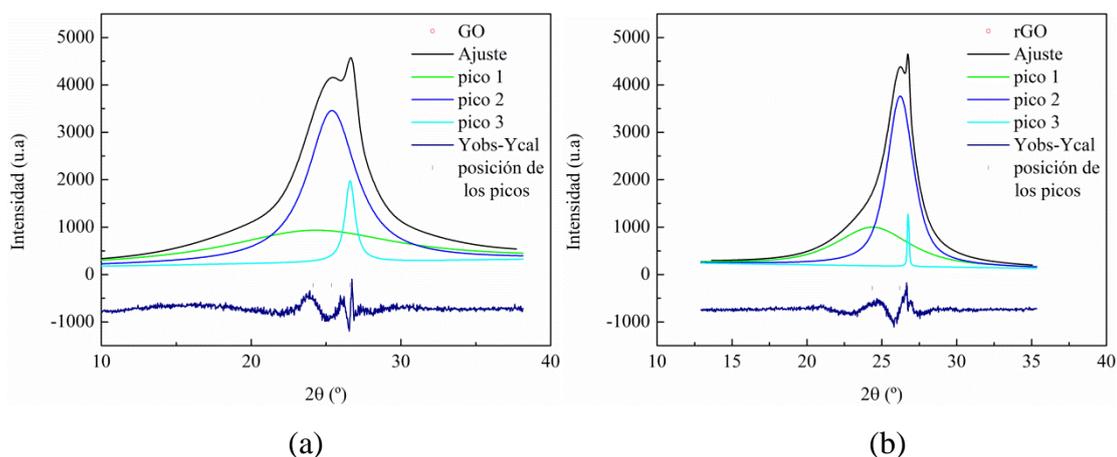


Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos X del GO y rGO.

La deconvolución de la señal para GO y rGO puede proporcionar la posición exacta y los parámetros a media anchura de las señales. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando la opción peak-fit del programa WinPLOTR sin modelo estructural. El perfil simulado se muestra en la Figura 4.11. El espaciado interplanar medido para ambas muestras se ha convertido en parámetros de red y se muestran en la Tabla 4.3.



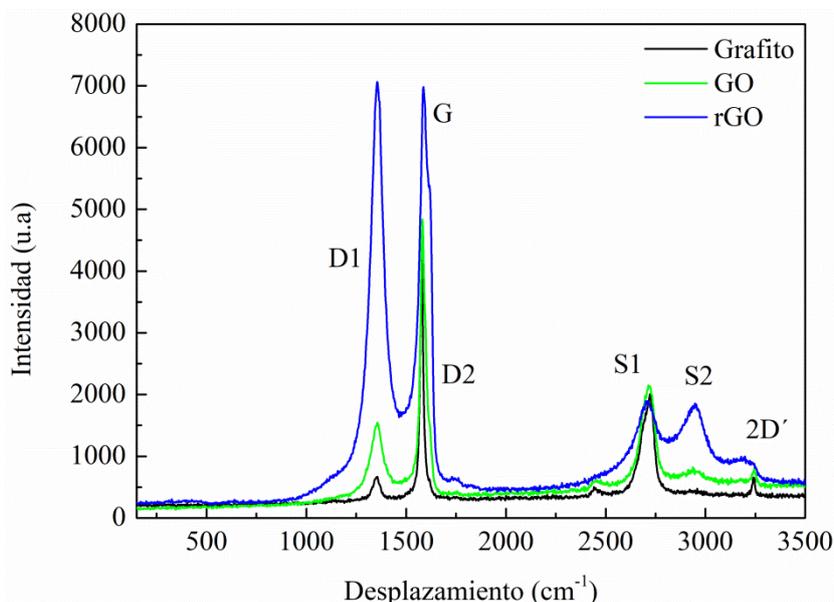
**Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos X del GO y rGO. Deconvolución del rango 2θ 10–40° del patron del GO (a) y del rGO (b).**

**Tabla 4.3. Espaciado interplanar medido convertido en parámetros de red, dispersión y análisis semicuantitativo del GO y rGO.**

Muestra	2θ (°)	d (Å)	Red (Å)	Anchura del pico a media altura (FWHM)	Dispersión	%
GO	24,440	3,64	7,28	13	----	52
	25,425	3,50	7,00	4	3,03-4,14	43
	26,528	3,36	6,72	0,8	3,26-3,46	5
rGO	24,530	3,62	7,24	6	2,92-4,79	41
	26,233	3,39	6,78	2	3,15-3,67	57
	26,528	3,36	6,72	0,8	3,26-3,46	<2

La deconvolución del pico muestra la presencia de tres cristales diferentes en los materiales. El pico que aparece en la posición más alta indica la presencia de una pequeña fracción (< 5 % en peso) de grafito residual en ambas muestras. La aparición de los otros dos picos, que no aparecen en el grafito, indica un aumento en la distancia interplanar y una pérdida en la periodicidad de espaciado (teniendo en cuenta la planaridad de las capas). Esta dispersión de láminas es consecuencia de la existencia de

grupos ricos en oxígeno en ambos lados de las láminas y moléculas de agua atrapadas entre las mismas. Estos picos aparecen a valores de  $2\theta$  inferiores para GO con respecto a rGO siendo también el valor de la anchura del pico (FWHM) mayor, lo que indica un mayor desorden en GO. Por otro lado, el pico de baja intensidad en el rango  $2\theta$  de  $40-48^\circ$  muestra un alto ensanchamiento como consecuencia del tratamiento de oxidación que afecta a la estructura hexagonal de las capas, siendo imposible su deconvolución. En la Figura 4.12 se muestran los espectros Raman de las muestras de grafito, GO y rGO.



**Figura 4.12. Espectro Raman del grafito, GO y rGO.**

En la literatura<sup>41</sup> se agrupan las bandas principales en dos grandes grupos, las de primer y segundo orden. La región de primer orden consiste en la banda G y las bandas de defecto D. Esta región del espectro es adecuada para cuantificar el grado de orden o desorden del material carbonoso. La región de segundo orden se caracteriza principalmente por las bandas S1 y S2, estas bandas corresponden a sobretonos de las bandas anteriores y dispersión combinatoria debido a doble resonancia.

En todos los espectros Raman de la Figura 4.12 se observan, principalmente, las señales debidas a las bandas D y G.

<sup>41</sup> J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, "Introductory Raman Spectroscopy," ed. Elsevier (2003).

La banda G aparece en la posición de  $1580\text{ cm}^{-1}$  y corresponde al modo vibracional  $E_{2g}$  de un cristal con simetría  $D_{6h}^4$  (El grafito pertenece al grupo espacial  $P63/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ) y su grupo puntual es  $D_{6h}$ ), está relacionada con el orden gráfico y es debida a la vibración dentro de las capas aromáticas en la estructura del grafito. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo  $sp^2$ . La presencia de esta banda es característica de materiales grafitosos que han alcanzado un grado de cristalinidad alto, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como mineral. En muestras poco grafitizadas, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos.

La banda que se encuentra en la posición  $1620\text{ cm}^{-1}$  recibe el nombre de Banda D2 y aparece como un hombro en la banda G. En material carbonoso pobremente ordenado es imposible separar los dos componentes y sólo una banda ancha se produce cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$

La banda D1 se encuentra en la posición de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , es intensa y muy amplia en los materiales carbonosos mal ordenados. Esta banda se ha atribuido a defectos como heteroátomos (O, H, N, por ejemplo) o defectos estructurales. La intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos en hibridación  $sp^3$ .

Uno de los parámetros que se utilizan como indicador del grado de desorden en los materiales gráficos es la intensidad relativa de la banda D respecto de la banda G ( $I_D/I_G$ ), expresada como el cociente entre sus áreas. Esta intensidad crece con el desorden estructural en la red gráfica. Así pues, la proporción  $I_D/I_G$  para la muestra Grafito es 0,096, para GO es 0,271 y para rGO es 0,854. El aumento en la proporción de las intensidades D/G sugiere una reducción en el tamaño promedio de las regiones con enlaces de tipo  $sp^2$ . El proceso de oxidación genera algún grado de carácter amorfo, estos defectos sobre las láminas producen un aumento en la intensidad de la banda D. Se puede ver que esta banda es más intensa en el caso del rGO, lo que indica un mayor grado de desorden en su estructura.

Entre  $2300$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$ , aparecen los sobretonos de las bandas del espectro de primer orden. El rasgo más característico de esta zona es la banda en torno a  $2700\text{ cm}^{-1}$ ,

llamada S la cual es el sobretono de la banda D. A medida que el grafito se aleja de su estructura ideal, las bandas de segundo orden comienzan a ensancharse y a perder intensidad, superponiéndose unas con otras, hasta que resulta imposible su identificación estructural.

La banda S es muy sensible al orden de apilamiento de las láminas de grafeno a lo largo del eje c y la forma, el ancho y la posición que presenta permite determinar el número de láminas. Su desplazamiento a frecuencias mayores respecto al grafito original podría sugerir la presencia de defectos en el material y una morfología parcialmente aglomerada.

Resumiendo, los resultados de FTIR, XPS, XRD y Raman muestran la presencia de diferentes grupos funcionales de oxígeno en la estructura de GO (por ejemplo grupos carbonilo, epoxi, hidroxilo) confirmando la oxidación exitosa de GO. Además, se ha obtenido una eliminación significativa de grupos funcionales de oxígeno en rGO, indicando una reducción parcial de los grupos funcionales, aunque algunos de estos grupos permanecen en el material.

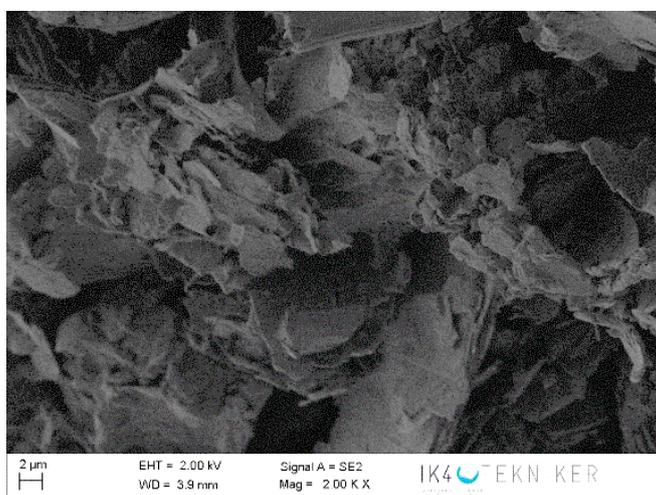
Las estructuras del grafito, GO y rGO también han sido estudiadas mediante SEM. El análisis de la muestra de grafito (Figura 4.13 (a)) muestra una morfología en escamas o láminas. Está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos redondeados o irregulares.

En la micrografía de la muestra de GO (Figura 4.13 (b)) se observa también una estructura laminar parecida al grafito de partida. En este caso las láminas parecen estar menos compactas y con mayor desorden lo que demuestra que se ha producido una distorsión en el grafito en el paso de oxidación.

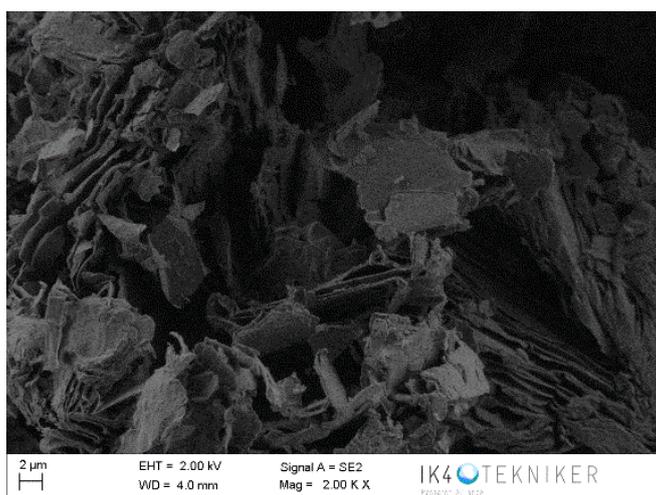
La Figura 4.13 (c) presenta la imagen SEM de láminas de rGO que aparecen como láminas delgadas aleatoriamente agregadas, se observa la presencia de estructuras laminares, más parecidas al grafito laminar, pero también parece que existen estructuras sin forma determinada.



(a)



(b)

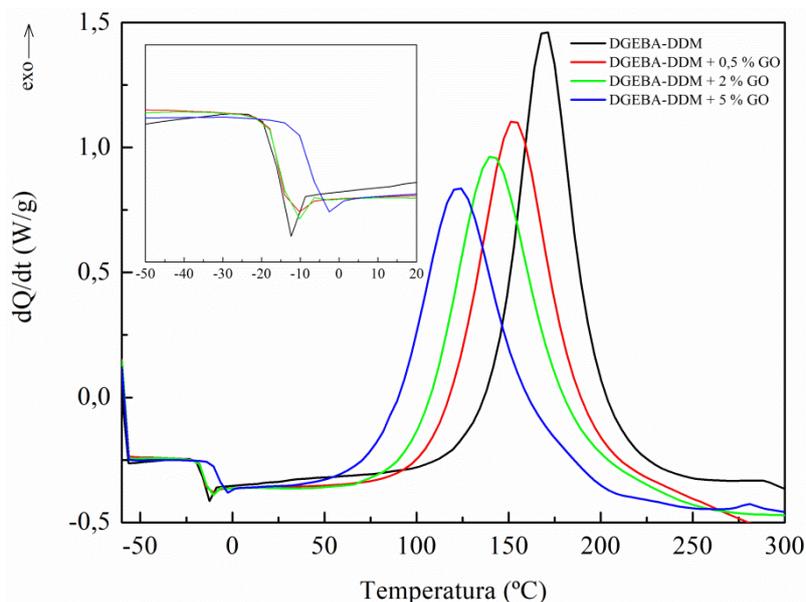


(c)

Figura 4.13. Micrografía SEM del (a) grafito, (b) GO y (c) rGO.

### 4.3.2. Caracterización de los compuestos epoxi basados en GO y rGO

La cinética de curado del sistema DGEBA-DDM puro y los sistemas DGEBA-DDM modificados con diferentes concentraciones de GO y rGO se han estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido en modo dinámico e isotermo. La Figura 4.14 y la Figura 4.15 muestran las curvas de los primeros barridos dinámicos para los sistemas modificados con diferentes cantidades de GO y rGO, respectivamente. Las curvas muestran un cambio en el flujo de calor a bajas temperaturas, debido a la transición del estado vítreo al estado líquido de la mezcla sin reaccionar,  $T_{g0}$ . La Figura 4.14 muestra que un aumento en la cantidad de GO da lugar a un desplazamiento de la  $T_{g0}$  a temperaturas más elevadas. Esto puede atribuirse a una mayor viscosidad del sistema al aumentar el contenido de GO que impide la movilidad de las cadenas poliméricas en el sistema epoxi o a una reacción parcial de los grupos funcionales epoxi-amina durante la preparación de la mezcla debido a la alta reactividad de los sistemas modificados con GO.



**Figura 4.14. Termogramas DSC dinámicos para el sistema DGEBA-DDM puro y modificado con 0,5, 2 y 5% en peso de GO.**

Tras la  $T_{g0}$ , a medida que aumenta la temperatura, todos los sistemas epoxi presentan un único pico exotérmico que revela la reacción de adición de apertura del anillo epoxi por

la amina durante el proceso de curado<sup>42</sup>. La temperatura a la que se presenta el máximo del pico exotérmico de reacción,  $T_{pico}$ , se ha determinado para todos los sistemas y los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

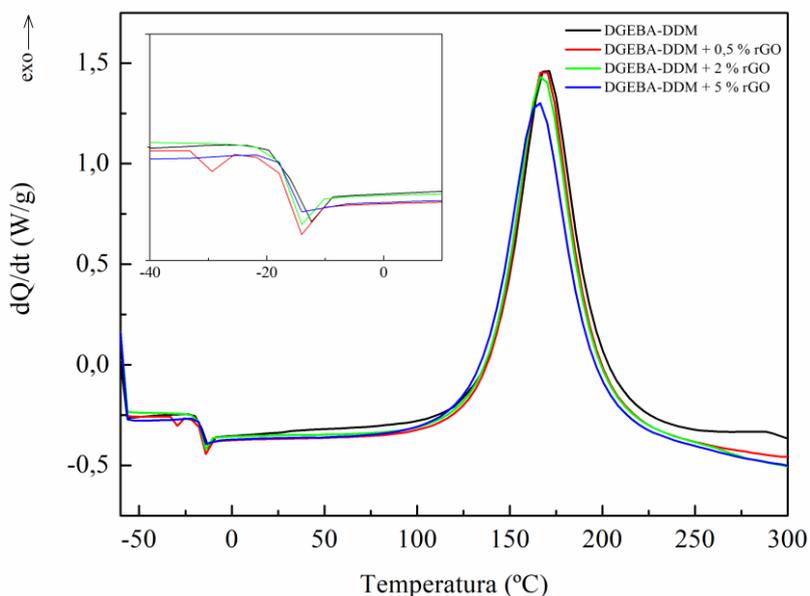


Figura 4.15. Termogramas DSC no isotérmicos para el sistema DGEBA-DDM puro y modificado con 0,5, 2 y 5% en peso de rGO.

Tabla 4.4. Temperatura del máximo del pico exotérmico, entalpía total de reacción y temperatura de transición vítrea de los sistemas sin curar ( $T_{g0}$ ) y completamente curados ( $T_{g\infty}$ ) para reacciones de curado no isotérmicas.

Sistema	$T_{g0}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$\Delta H_T$ (J/g)	$T_{g\infty}$ (°C)
DGEBA-DDM	-16,6	169,7	460,3	161,2
DGEBA-DDM + 0.5 % GO	-15,4	152,9	485,1	177,7
DGEBA-DDM + 2 % GO	-15,6	141,1	489,8	*
DGEBA-DDM + 5 % GO	-7,7	122,7	455,1	*
DGEBA-DDM + 0.5 % rGO	-17,3	168,5	481,9	171,2
DGEBA-DDM + 2 % rGO	-17,0	167,8	485,8	176,4
DGEBA-DDM + 5 % rGO	-15,7	165,5	483,6	173,6

(\* ) Los valores correspondientes no son observados por esta técnica

<sup>42</sup> W. Brostow, S.H. Goodman, J. Wahrmund, "Epoxyes," *Handbook of Thermoset Plastics*, ed. William Andrew, 191-252 (2014).

El valor de  $T_{\text{pico}}$  disminuye significativamente en los sistemas epoxídicos modificados con GO al aumentar la concentración de GO. La posición de  $T_{\text{pico}}$  disminuye 17 °C, 28 °C y 47 °C en presencia de 0,5, 2 y 5 % en peso de GO, respectivamente. Los desplazamientos observados de los picos exotérmicos indican una actividad catalítica relevante del óxido de grafeno, siendo mayor el aumento en la velocidad de reacción a medida que aumenta el contenido de GO. Además, se puede observar una diferencia evidente en la forma de la curva entre el sistema DGEBA-DDM no modificado y los sistemas modificados. Las curvas son más anchas y menos intensas al aumentar la concentración de GO. Esto podría indicar que se está formando una red menos homogénea durante la reacción, seguramente debido a una velocidad de reacción excesiva. Para el sistema modificado con rGO, el valor de  $T_{\text{pico}}$  aparece a temperaturas ligeramente inferiores a las temperaturas del sistema de epoxi-amina puro, pero en una posición cercana. Esto indica una actividad catalítica casi insignificante de rGO sobre la reacción de curado. El comportamiento observado en ambos sistemas indica que los grupos oxigenados generados en la superficie de las láminas carbonosas, principalmente grupos hidroxílicos y carboxílicos, aceleran la reacción de curado de los sistemas epoxi. Se han observado resultados similares para los sistemas epoxi-amina modificados con nanotubos de carbono funcionalizados<sup>43,44</sup>. Por otro lado, debe mencionarse que en algunos casos se ha encontrado que el agua podría contribuir a la aceleración de la reacción de curado de resinas epoxi<sup>45</sup>. En nuestro caso no hemos detectado cantidades apreciables de agua para que se produzca un cambio en la cinética de la reacción, ya que no se producían pérdidas de masa apreciables por debajo de 100 °C en la TGA (Figura 4.6), por lo que este efecto debería ser despreciable.

La similitud de los valores de calor de reacción para las mezclas no modificadas y modificadas y la forma de los termogramas indica que se producen reacciones químicas similares aunque la velocidad de polimerización sea diferente. Por lo tanto, se puede utilizar un mecanismo común para describir el comportamiento de todas las mezclas. El

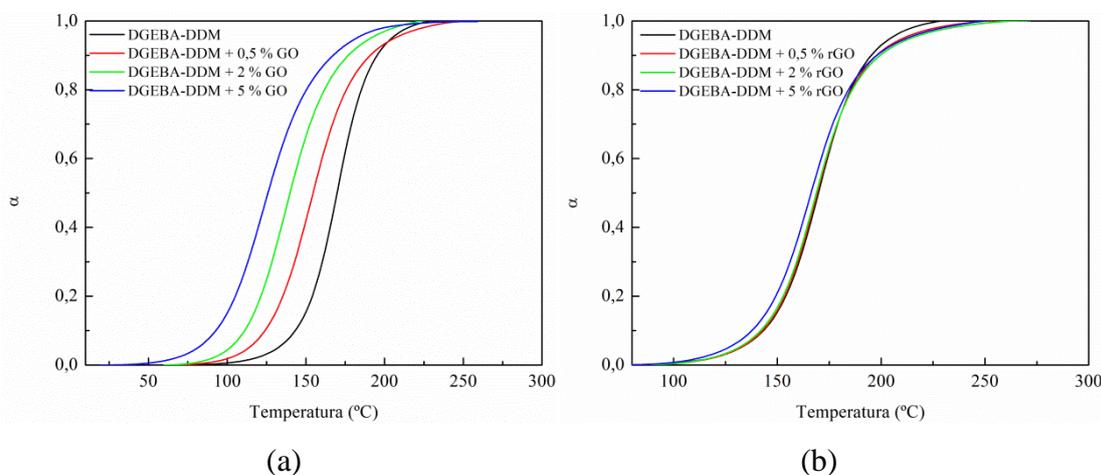
---

<sup>43</sup> M.R. Saeb, E. Bakhshsh, H.A. Khonakdar, E. Mäder, C. Scheffler, G. Heinrich, "Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review," *The Scientific World Journal*, 2013, 1-14 (2013).

<sup>44</sup> A. Hirsch, O. Vostrowsky, "Functionalization of Carbon Nanotubes," *Functional Molecular Nanostructures. Topics in Current Chemistry*, ed A.D. Schlüter, Springer, Berlin, Heidelberg, 245 (2005).

<sup>45</sup> S. Choi, A.P. Janisse, C. Liu, E.P. Douglas, "Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 4650–4659 (2011).

valor de calor de reacción,  $\Delta H_T$  es de 460,4 J/g para el sistema DGEBA-DDM, en concordancia con otros resultados reportados en la literatura para la reacción de epoxi-amina<sup>35,46,47</sup>. En los sistemas modificados con 0,5 y 2 % en peso de GO, este aumento puede atribuirse a la reacción de algunos grupos funcionales con la resina epoxi<sup>48,49</sup>. Para el sistema modificado con 5% en peso de GO la reactividad del sistema es mayor que para los sistemas con menores contenidos y la reacción comienza a temperaturas alrededor de 50 °C. Como la mezcla se ha preparado a 80 °C durante 5 min, la reacción podría haber tenido lugar en alguna extensión durante la preparación de la muestra y parte del calor generado durante el proceso no se ha determinado en el DSC. Para el sistema modificado con rGO, los valores de calor de reacción son también mayores que para el sistema no modificado, indicando que los grupos de oxidación que se mantienen en rGO tras el proceso de reducción también están reaccionando con la resina epoxi. Este efecto de aceleración de la reacción por la presencia de GO también se puede observar en la evolución de la conversión ( $\alpha$ ) con la temperatura. La Figura 4.16, muestra el grado de conversión de la reacción de curado para el sistema DGEBA-DDM sin modificar y los sistemas modificados con (a) GO y (b) rGO.



**Figura 4.16. Evolución de la conversión con la temperatura para el sistema DGEBA-DDM no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5% en peso de (a) GO y (b) rGO.**

<sup>46</sup> H.J. Borchardt, F. Daniels, "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics I," *Journal of the American Chemical Society*, 79, 41–46 (1957).

<sup>47</sup> M.R. Kamal, S. Sourour, "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure," *Polymer Engineering and Science*, 13, 59-64 (1973).

<sup>48</sup> J. Bae, J. Jang, S.H. Yoon, "Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction," *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 2196–2204 (2002).

<sup>49</sup> T. Zhou, X. Wang, X. Liu, D. Xiong, "Influence of multi-walled carbon nanotubes on the cure behavior of epoxy-imidazole system," *Carbon*, 47, 1112–1118 (2009).

La adición de GO acelera el grado de curado respecto al sistema no modificado, mientras que este efecto de aceleración se vuelve más débil para el sistema modificado con rGO.

Las temperaturas de transición vítrea de las muestras curadas se determinaron a partir de los segundos barridos dinámicos y los valores se muestran en la Tabla 4.4. La  $T_{g\infty}$  del sistema modificado con GO al 0,5% en peso es significativamente mayor que el del sistema no modificado, observándose un incremento de 16,5 °C. Se han observado incrementos similares en la  $T_{g\infty}$  para los materiales nanocompuestos obtenidos con una epoxi y diferentes tipos de grafeno modificado<sup>50-53</sup>. Este aumento se puede atribuir al efecto de la carga que amplía el rango de movimiento segmentario. Para los sistemas con mayor contenido de GO, la  $T_{g\infty}$  es más ancha y menos perceptible, seguramente debido a la generación de una red reticulada menos homogénea como consecuencia de la elevada velocidad de reacción de epoxi-amina observada en el primer barrido. Para los sistemas modificados con rGO, los valores de  $T_{g\infty}$  son entre 10 y 15 °C más altos que el valor para el sistema no modificado. Por lo tanto, ambos tipos de aditivos causan un aumento de la temperatura de transición vítrea de los compuestos finales. Los valores de  $T_{g\infty}$  superiores son atribuibles a la mayor densidad de reticulación de la estructura de matriz epoxi en los sistemas modificados con GO y rGO debido a la posible reacción entre los grupos de oxidación en GO y rGO con la resina epoxi. La competencia entre la creación de una interfase y la interrupción de la reticulación también podría contribuir de alguna manera a los valores observados<sup>52</sup>.

La cinética de reacción de los sistemas epoxi-amina no modificado y modificados también se ha estudiado a diferentes temperaturas isoterma comprendidas entre 90 y 150 °C. Estos termogramas muestran un solo pico exotérmico para cada barrido isoterma. El valor máximo de pico disminuye en intensidad y se desplaza a tiempos

---

<sup>50</sup> Y. Hu, J. Shen, N. Li, H. Ma, M. Shi, B. Yan, W. Huang, W. Wang, M. Ye, "Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw amino-functionalized carbon materials", *Composite Science and Technology*, 70, 2176–2182 (2010).

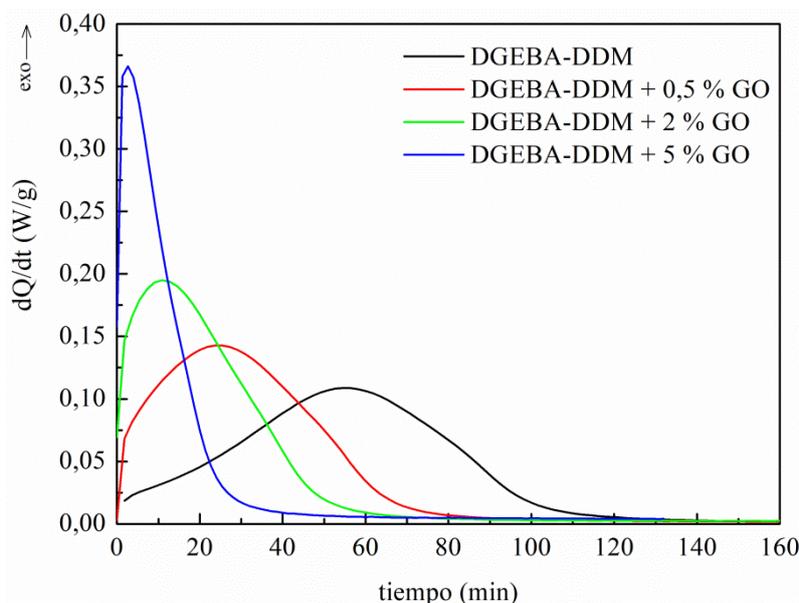
<sup>51</sup> I. Zaman, T.T. Phan, H.C. Kuan, Q. Meng, L.T.B. La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma, "Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength," *Polymer*, 52, 1603–1611 (2011).

<sup>52</sup> H. Ribeiro, W.M. Silva, M.T.F. Rodrigues, J.C. Neves, R. Paniago, C. Fantini, H.D.R. Calado, L.M. Seara, G.G. Silva, "Glass transition improvement in epoxy/graphene composites," *Journal of Materials Science*, 48, 7883–7892 (2013).

<sup>53</sup> D.R. Bortz, E.G. Heras, I. Martin-Gullon, "Impressive fatigue life fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites," *Macromolecules*, 45, 238–245 (2012).

mayores cuando disminuye la temperatura de curado. La velocidad de reacción, que es proporcional a la velocidad de generación de calor, pasa a través de un máximo y luego disminuye en función del tiempo de curado. Esta forma de la curva es típica de una reacción autocatalítica en la que los productos de reacción actúan como catalizadores para la reacción. Un ejemplo de este comportamiento se puede ver en la Figura 4.17, donde se muestran las curvas DSC de flujo de calor frente al tiempo para el sistema DGEBA-DDM no modificado y los sistemas modificados con 0,5, 2 y 5% en peso de GO a una temperatura de curado de 90 °C. Como ya se ha mencionado para los ensayos no isotermos, la reacción de curado se acelera mediante la incorporación de GO. Cuanto mayor es el contenido de GO, mayor es la velocidad de reacción del sistema. Este efecto se observa para todas las temperaturas analizadas. La forma de la curva parece cambiar ligeramente para el sistema con mayor contenido de GO lo que indica que el comportamiento autocatalítico podría haber cambiado. Este cambio es más notable para temperaturas más altas y mayores contenidos de GO.

Por el contrario, la adición de rGO no presenta un efecto tan significativo y la cinética del sistema sigue siendo similar a la del sistema epoxi-amina no modificado, como puede verse en la Figura 4.18. Se observa un efecto similar para todas las temperaturas analizadas.



**Figura 4.17.** Termogramas DSC isotermos obtenidos a 90 °C para el sistema DGEBA-DDM no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5 % en peso de GO.

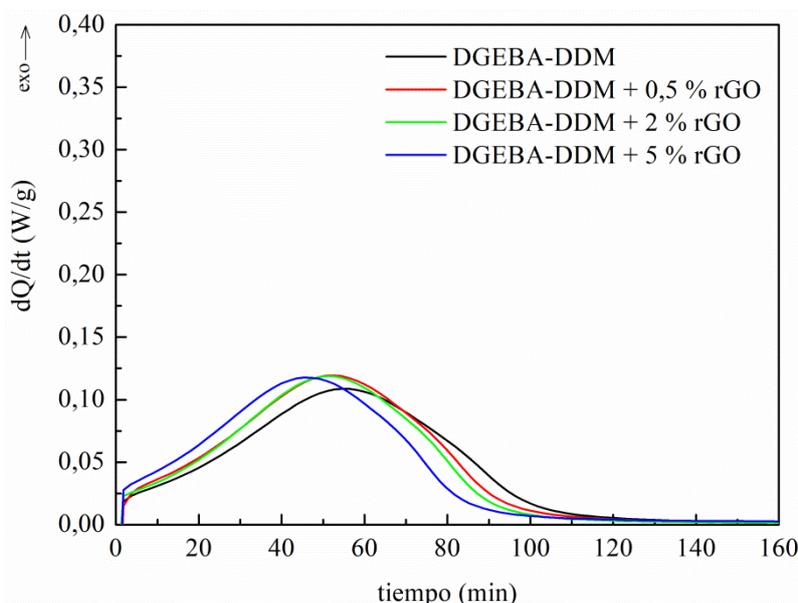


Figura 4.18. Termogramas DSC isotermos obtenidos a 90 °C para el sistema DGEBA-DDM no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5 % en peso de rGO.

La Tabla 4.5 recoge los valores de los calores de reacción obtenidos a partir de los ensayos isotermos y los ensayos dinámicos realizados tras cada ensayo, así como los calores de reacción obtenidos a partir de la suma de ambos. Además, también se recogen los valores de  $T_{g\infty}$  de las muestras totalmente curadas. A medida que la temperatura aumenta, el calor isotermo generado en la reacción aumenta sistemáticamente, ya que tiene suficiente energía para reaccionar un número mayor de grupos epoxi-amina. En cuanto a los valores de calor total de reacción, están en el rango habitual de valores reportados en la literatura para el sistema DGEBA-DDM<sup>54-57</sup>. Para el sistema modificado con 0,5 y 2 % en peso de GO, los valores de  $\Delta H_{tot}$  son bastante similares a los del sistema no modificado, exceptuando los resultados obtenidos a altas temperaturas donde se obtienen calores de reacción más bajos. Las velocidades de reacción a estas temperaturas son tan altas que una parte del calor generado no puede determinarse durante el análisis isotermo en el DSC.

<sup>54</sup> C.C. Ricardi, H.E. Hadabo, R.J.J. Williams, "Curing reaction of epoxy resins with diamines," *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 2481–2492 (1984).

<sup>55</sup> B.A. Rozenberg, "Kinetics, thermodynamics mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines," *Epoxy Resins and Composites II*, ed. K. Dušek, Springer Berlin Heidelberg, 113–165 (1986).

<sup>56</sup> K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, "Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines," *Journal of Polymer Science para A: Polymer Chemistry*, 1, 1357–1372 (1970).

<sup>57</sup> M. Blanco, M.A. Corcuera, C.C. Riccardi, I. Mondragon, "Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities," *Polymer*, 46, 7989–8000 (2005).

**Tabla 4.5. Resultados de las medidas isotermas de DSC y exploraciones dinámicas posteriores para el sistema DGEBA-DDM y sistemas modificados con diferentes cantidades de GO y rGO.**

Sistema	T (°C)	$\Delta H_{iso}$ (J/g)	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$\Delta H_{tot}$ (J/g)	$T_{g\infty}$ (°C)	$\alpha_T$
DGEBA-DDM	90	398,6	57,1	455,7	161,2	0,86
	110	423,4	37,9	461,3	163,3	0,91
	120	438,3	23,7	462,0	162,1	0,95
	130	447,6	16,2	463,8	164,3	0,97
	150	443,8	14,5	458,3	162,3	0,97
DGEBA-DDM + 0,5 % GO	90	386,4	69,9	456,3	178,8	0,83
	110	413,5	53,8	467,3	179,9	0,88
	120	432,8	38,2	471,0	181,1	0,93
	130	439,4	29,8	469,2	178,7	0,94
	150	437,2	22,4	459,6	178,2	0,95
DGEBA-DDM + 2 % GO	90	376,9	70,3	447,2	178,2	0,82
	110	388,8	63,6	452,4	179,8	0,85
	120	415,1	43,1	458,2	178,7	0,92
	130	408,3	32,1	440,4	178,6	0,91
	150	379,4	22,9	402,3	180,0	0,87
DGEBA-DDM + 5 % GO	90	309,2	67,7	376,9	*	0,55
	110	337,1	50,2	387,3	*	0,68
	120	326,2	31,8	358,0	*	0,63
	130	341,0	23,4	364,4	*	0,69
	150	279,8	5,6	285,4	*	0,30
DGEBA-DDM + 0,5 % rGO	90	402,4	64,9	467,3	174,9	0,83
	110	405,8	46,0	451,8	174,8	0,84
	120	434,0	38,1	472,2	173,9	1,00
	130	454,4	28,0	482,3	173,9	0,95
	150	458,9	21,9	480,9	173,5	0,96
DGEBA-DDM + 2 % rGO	90	398,4	72,2	470,6	176,7	0,83
	110	427,3	53,1	480,4	176,4	0,89
	120	443,2	36,4	479,6	174,6	0,92
	130	445,3	22,0	467,4	175,8	0,93
	150	457,8	16,4	474,2	175,0	0,96
DGEBA-DDM + 5 % rGO	90	376,5	71,3	447,8	176,3	0,84
	110	404,9	46,3	451,2	177,7	0,89
	120	413,8	39,6	453,5	178,2	0,90
	130	418,0	25,2	443,3	178,6	0,92
	150	424,5	14,6	439,2	177,4	0,94

(\*) Los valores correspondientes no son observados por esta técnica

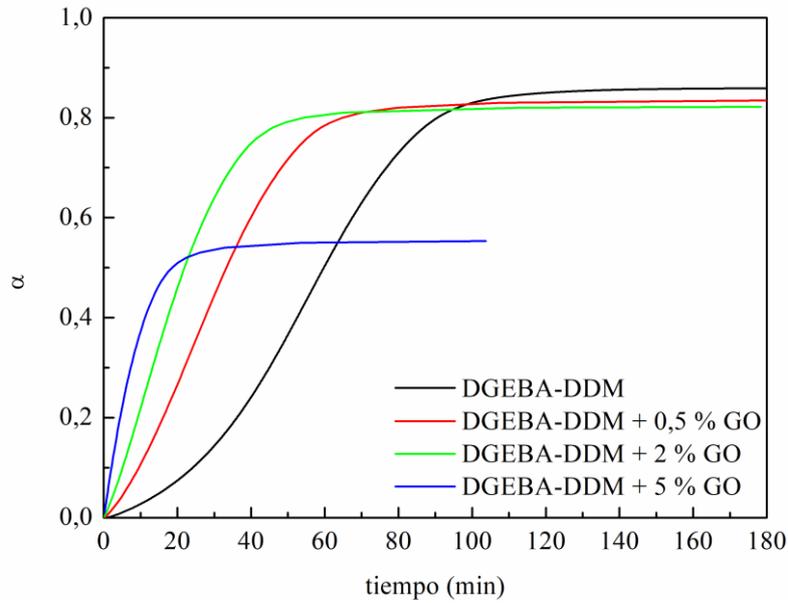
Para el sistema modificado con 5 % en peso de GO, el calor generado es aún menor debido a la falta de eficiencia de las medidas de DSC para determinar todo el calor generado a altas temperaturas y a la reacción parcial mencionada anteriormente de este sistema durante la preparación de la mezcla. Como se comentará más adelante, un cambio en la reacción autocatalítica de estos sistemas también podría contribuir al comportamiento observado. Para los sistemas modificados con rGO, los valores de  $\Delta H_{\text{tot}}$  son bastante similares a los valores para el sistema puro. Al igual que en el caso de los estudios dinámicos, los valores de  $T_{g\infty}$  son mayores para los sistemas modificados con GO y rGO, debido a una reacción de los grupos de oxidación presentes en la superficie de estos nano aditivos con la resina epoxi.

La Figura 4.19 muestra la evolución de la conversión con el tiempo para el sistema DGEBA-DDM modificado con (a) GO y (b) rGO a 90 °C. Se observan las curvas típicas de  $\alpha$  frente al tiempo, cuya forma evidencia claramente la naturaleza autocatalítica del proceso. Se obtienen curvas similares para todas las temperaturas estudiadas. Inicialmente,  $\alpha$  aumenta rápidamente con el tiempo, pero luego, el aumento se hace más lento, para alcanzar una conversión límite,  $\alpha_T$ . Los valores de  $\alpha_T$  para todos los sistemas estudiados se muestran en la Tabla 4.5.

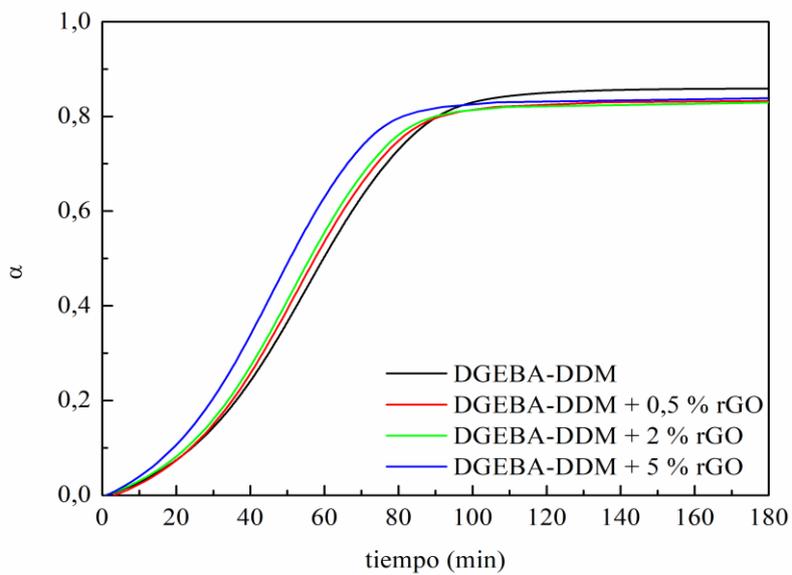
Generalmente,  $\alpha_T$  aumenta con la temperatura de curado debido a que los grupos reactivos tienen más energía para reaccionar. Para una temperatura específica, la conversión final disminuye ligeramente con el contenido de nanoaditivo lo que puede ser debido a la mayor proximidad entre la temperatura de curado y los valores de  $T_g$  para los diferentes sistemas, a un posible impedimento estérico de GO y rGO a la reacción completa de todos los grupos reactivos en el sistema o a un aumento de la viscosidad<sup>58</sup>. Para el sistema modificado con 5 % en peso de GO, y como consecuencia de la falta de sensibilidad previamente explicada en la técnica DSC y de la reacción parcial de este sistema durante su preparación, sólo se observa la reacción de una parte de los grupos funcionales.

---

<sup>58</sup> M. Blanco, M. Lopez, P. Alvarez de Arcaya, J.A. Ramos, G. Kortaberria, C.C. Riccardi, I. Mondragon, Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures: morphology, thermal behaviour mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1753–1760 (2009).



(a)



(b)

**Figura 4.19. Evolución de la conversión con el tiempo a 90 °C para el sistema DGEBA-DDM no modificado y modificado con diferentes cantidades de: (a) GO y (b) rGO.**

#### 4.3.2.1. *Desarrollo del modelo cinético*

Para una mejor comprensión de la cinética de curado de estos sistemas, se han ajustado los datos experimentales al modelo de reacción fenomenológica de Kamal y Sourour

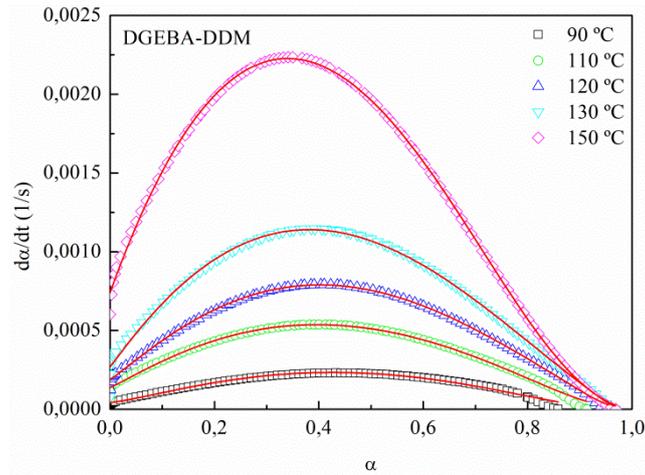
modificado con un factor de difusión, tal y como se ha explicado en el capítulo 3. Las curvas de ajuste de los datos experimentales para el sistema DGEBA-DDM y para los sistemas modificados con 2 % en peso de GO y rGO se muestran en la Figura 4.20, donde los símbolos son los valores experimentales y las líneas sólidas se corresponden con las curvas de ajuste.

Los parámetros cinéticos del modelo de Kamal y Sourour modificado con un factor de difusión,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $m$ ,  $n$  y  $C$  se resumen en la Tabla 4.6. Se han determinado los datos experimentales de cada curva isoterma mediante regresión no lineal utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt a la ecuación de Kamal y Sourour ampliada por un factor de difusión. El modelo se ajusta a las curvas experimentales obtenidas para todas las temperaturas, con un coeficiente de correlación  $r^2$  en el rango de 0,97-1,00. Como se muestra en la Tabla 4.6, para el sistema DGEBA-DDM puro,  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$ , indicando que la reacción catalizada por los grupos hidroxilo generados durante la reacción epoxi amina es mucho más rápida que la reacción catalizada por impurezas en el sistema, reacción no-autocatalítica. El efecto de las impurezas en estos sistemas epoxi-amina se suele atribuir a la generación de un complejo entre la epoxi y las aminas presentes en el medio de reacción con otros grupos químicos.

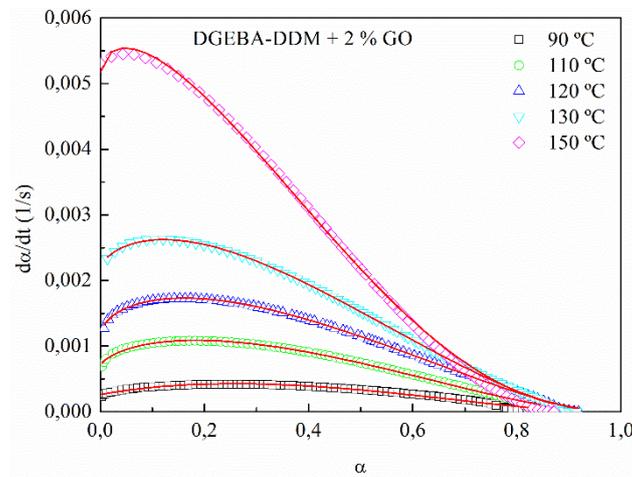
Con la adición de GO se observa que  $k_1$ , que considera la contribución no autocatalítica aumenta significativamente hasta alcanzar un valor mayor que  $k_2$ , lo que indica un cambio en el mecanismo de reacción global. En el sistema con 5 % en peso de GO, la reacción epoxi-amina está controlada por la contribución no autocatalítica. Esto se debe a la alta concentración de grupos carboxilo e hidroxilo en la superficie del GO que pueden formar complejos con los grupos epoxi y amina<sup>59</sup>. Estos complejos podrían ser más reactivos que los complejos epoxi-amina normalmente implicados en la contribución no autocatalítica. Para los sistemas modificados con rGO, los valores  $k_1$  y  $k_2$  son bastante similares a los valores para el sistema DGEBA-DDM no modificado indicando que se mantiene el mecanismo de reacción global.

---

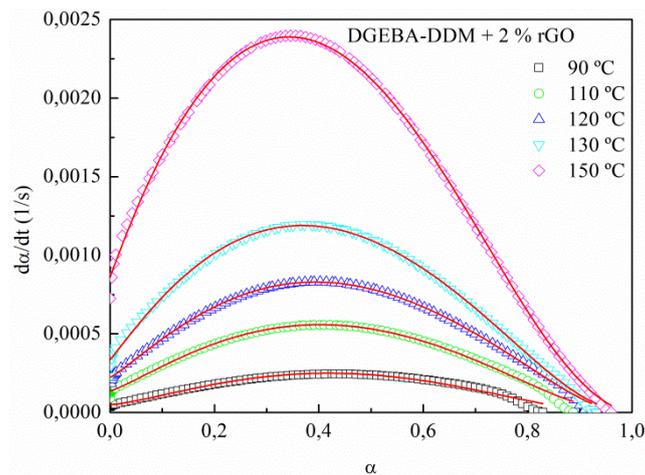
<sup>59</sup> N. Rabearison, C. Jochum, J.C. Gridier, "A cure kinetics, diffusion controlled temperature dependent, identification of the Araldite LY556 epoxy," *Journal of Materials Science*, 46, 787–796 (2011).



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.20. Velocidad de conversión isoterma versus grado de conversión obtenido para el (a) sistema no modificado y modificado con un 2 % en peso de: (b) GO y (c) rGO. Las líneas continuas representan la predicción teórica del modelo Kamal y Sourour modificado.**

**Tabla 4.6. Parámetros de velocidad cinéticos obtenidos con el modelo Kamal y Sourour ampliado con un factor de difusión para DGEBA-DDM no modificado y modificado con un 0,5, 2 y 5 % en peso de GO y rGO, estudiado a diferentes temperaturas.**

Sistema	T (°C)	k <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup> (1/s)	k <sub>2</sub> 10 <sup>3</sup> (1/s)	m	n	n+m	C	R <sup>2</sup>
DGEBA-DDM	90	0,4	1,3	1,20	1,47	2,67	23,6	0,99
	110	1,4	2,7	1,10	1,48	2,58	29,1	1,00
	120	1,9	4,0	1,10	1,46	2,56	50,5	1,00
	130	2,7	5,6	1,03	1,48	2,52	54,1	1,00
	150	7,4	11	1,01	1,56	2,57	7,0	1,00
DGEBA-DDM + 0,5 % GO	90	1,1	1,0	0,83	1,37	2,20	22,2	0,98
	110	3,2	2,1	0,73	1,40	2,13	17,7	0,99
	120	6,1	3,0	0,74	1,40	2,14	16,6	1,00
	130	13	5,4	0,94	1,62	2,56	34,4	1,00
	150	27	9,2	0,80	1,68	2,49	9,3	1,00
DGEBA-DDM + 2 % GO	90	2,5	1,3	0,82	1,56	2,38	22,8	0,99
	110	6,7	2,5	0,64	1,60	2,24	21,8	1,00
	120	12	3,5	0,63	1,59	2,22	19,6	1,00
	130	22	5,5	0,75	1,85	2,60	21,3	1,00
	150	52	7,4	0,69	2,00	2,69	5,6	1,00
DGEBA-DDM + 5 % GO	90	5,2	0,65	0,17	2,00	2,17	14,0	0,98
	110	22	1,2	0,42	2,00	2,42	10,0	0,94
	120	29	0,85	0,11	2,00	2,11	6,6	0,99
	130	55	0,77	0,20	2,00	2,20	7,2	1,00
	150	*	*	*	*	*	*	*
DGEBA-DDM + 0,5 % rGO	90	0,5	1,6	1,26	1,62	2,88	26,7	0,99
	110	1,1	3,4	1,15	1,80	2,95	22,3	0,99
	120	1,9	3,3	1,00	1,15	2,14	5,4	1,00
	130	2,8	5,0	0,97	1,33	2,30	8,5	1,00
	150	8,0	11	1,02	1,56	2,58	7,6	1,00
DGEBA-DDM + 2 % rGO	90	0,5	1,7	1,29	1,62	2,91	24,9	0,99
	110	1,4	3,3	1,19	1,59	2,79	26,3	1,00
	120	2,2	4,7	1,16	1,57	2,73	35,4	0,98
	130	3,4	6,5	1,09	1,63	2,72	26,7	1,00
	150	8,6	11	1,00	1,50	2,50	7,0	1,00
DGEBA-DDM + 5 % rGO	90	0,6	1,6	1,27	1,56	2,82	23,9	0,98
	110	1,7	3,3	1,19	1,54	2,73	31,4	1,00
	120	2,8	5,0	1,18	1,63	2,81	30,6	1,00
	130	4,5	7,4	1,18	1,73	2,92	26,3	1,00
	150	9,2	11	0,96	1,55	2,51	8,7	1,00

(\*) Los valores correspondientes no son observados por esta técnica

Los órdenes de reacción  $m$  y  $n$  cambian ligeramente con la temperatura, reflejando la naturaleza compleja del mecanismo de reacción, pero su suma está en el intervalo de 2,0-3,0, lo cual está en acuerdo con la literatura existente para las resinas epoxídicas<sup>60</sup>. Para los sistemas modificados con GO, se observa una reducción significativa en el valor de  $m$  para todas las temperaturas analizadas, mientras que  $n$  sufre un ligero aumento. Este cambio también indica un cambio en el mecanismo global que gobierna la reacción principal epoxi-amina.

Mediante la aplicación de la ley de Arrhenius, la representación de  $k_1$  y  $k_2$  frente a  $1/T$  (Figura 4.21) permite obtener la energía de activación para la reacción no autocatalítica,  $E_{a1}$  y para la reacción autocatalítica,  $E_{a2}$ , y los correspondientes factores preexponenciales  $A_1$  y  $A_2$ .

Teniendo en cuenta un valor medio para los parámetros  $m$ ,  $n$  y  $n+m$ , los valores obtenidos para  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$  para el sistema DGEBA-DDM han sido 60,1 kJ/mol y 43,7 kJ/mol, respectivamente (Tabla 4.7). Estos datos indican que para el mismo sistema de reacción  $E_{a2}$  es algo menor que  $E_{a1}$ , en concordancia con los valores obtenidos por otros autores para sistemas similares<sup>61,57</sup>.

Para los sistemas modificados con GO se observa un aumento en  $E_{a1}$  indicando que el complejo formado para iniciar la reacción no autocatalítica podría ser diferente. Se observa un cambio significativo en el factor pre-exponencial para  $A_1$  en los sistemas modificados con GO. Esto indica una mayor contribución de la reacción no autocatalítica al aumentar el contenido de GO.

---

<sup>60</sup> Q. Zhang, J. Wu, L. Gao, T. Liu, W. Zhong, G. Sui, G. Zheng, "Dispersion stability of functionalized MWCNT in the epoxy-amine system and its effects on mechanical and interfacial properties of carbon fiber composites," *Materials and Design*, 94, 392-402 (2016).

<sup>61</sup> M. Larrañaga, M. Martín, N. Gabilondo, G. Kortaberria, M. Corcuera, C. Riccardi, I. Mondragon, "Cure kinetics of epoxy systems modified with block copolymers," *Polymer International*, 53, 1495-1502 (2004).

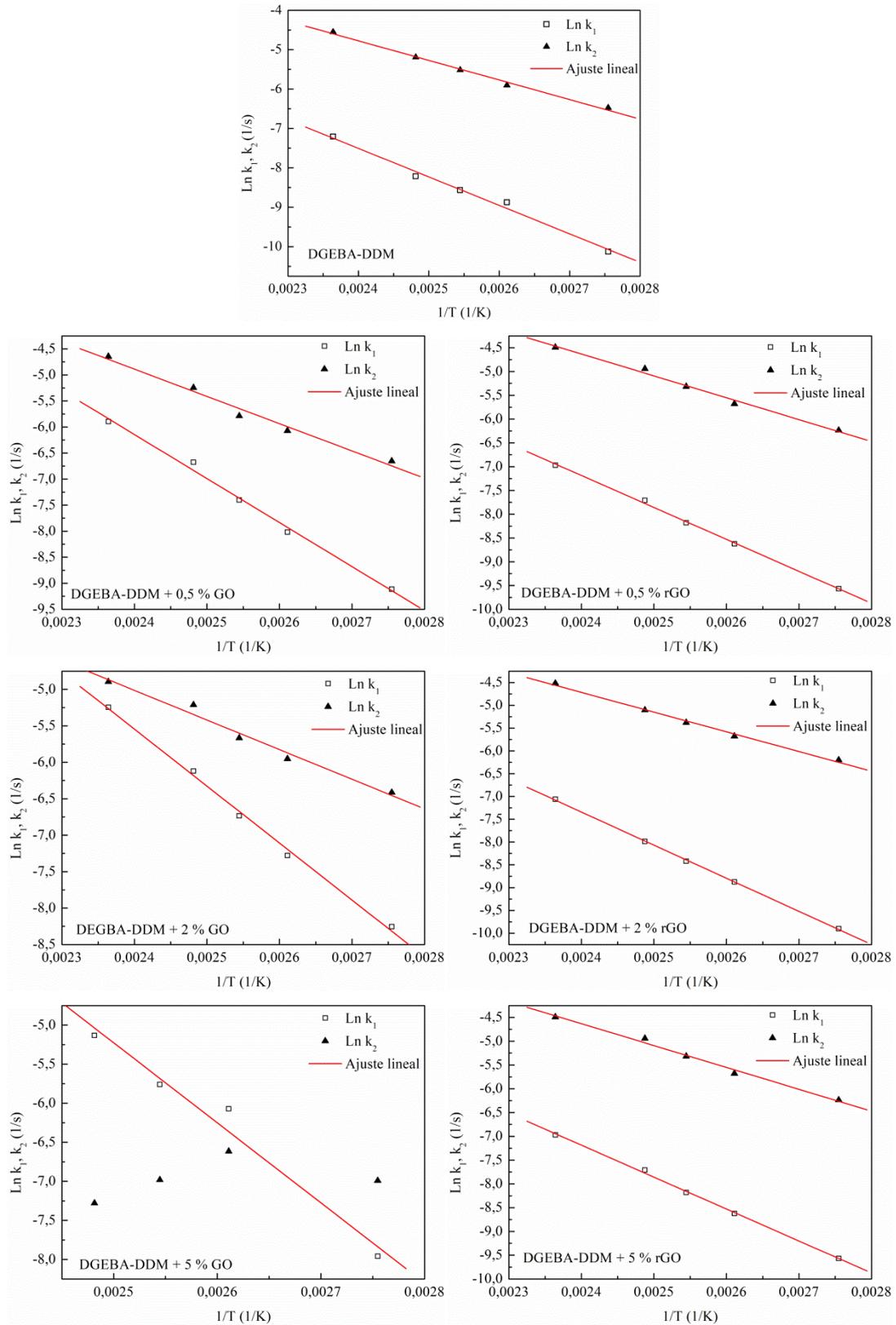


Figura 4.21. Representación tipo Arrhenius de constantes de velocidad  $\text{Ln } k_1$  (■) y  $\text{Ln } k_2$  (▲). Las líneas continuas representan el ajuste lineal.

**Tabla 4.7. Parámetros de velocidad cinéticos obtenidos con el modelo Kamal y Sourour ampliado con un factor de difusión para el sistema no modificado y para el sistema modificado con un 0,5, 2 y 5 % en peso de GO y rGO.**

Sistema	$A_1 \cdot 10^{-6}$ (1/s)	$A_2 \cdot 10^{-3}$ (1/s)	$E_{a1}$ (kJ/mol)	$E_{a2}$ (kJ/mol)	m	n	n+m
DGEBA-DDM	0,018	2,7	60,1	43,9	1,09	1,49	2,58
DGEBA-DDM + 0,5 % GO	1,4	6,6	70,3	47,4	0,81	1,49	2,30
DGEBA-DDM + 2 % GO	2,6	0,4	70,2	38,5	0,71	1,72	2,43
DGEBA-DDM + 5 % GO	7,5	*	70,4	*	0,23	2,00	2,23
DGEBA-DDM + 0,5 % rGO	0,017	0,8	59,7	39,6	1,08	1,49	2,57
DGEBA-DDM + 2 % rGO	0,024	1,0	60,4	40,0	1,15	1,58	2,73
DGEBA-DDM + 5 % rGO	0,018	1,6	58,9	41,5	1,16	1,60	2,76

(\*) Los valores correspondientes no se obtienen, ya que la ecuación cinética propuesta no se ajusta a los datos experimentales

Los valores de constantes cinéticas,  $k_1$  y  $k_2$ , recogidos en la Tabla 4.8 también confirman esta tendencia. Para los sistemas modificados con rGO, las energías de activación, los factores preexponenciales y las constantes cinéticas para la contribución autocatalítica y no autocatalítica no fueron significativamente afectados por la presencia de rGO.

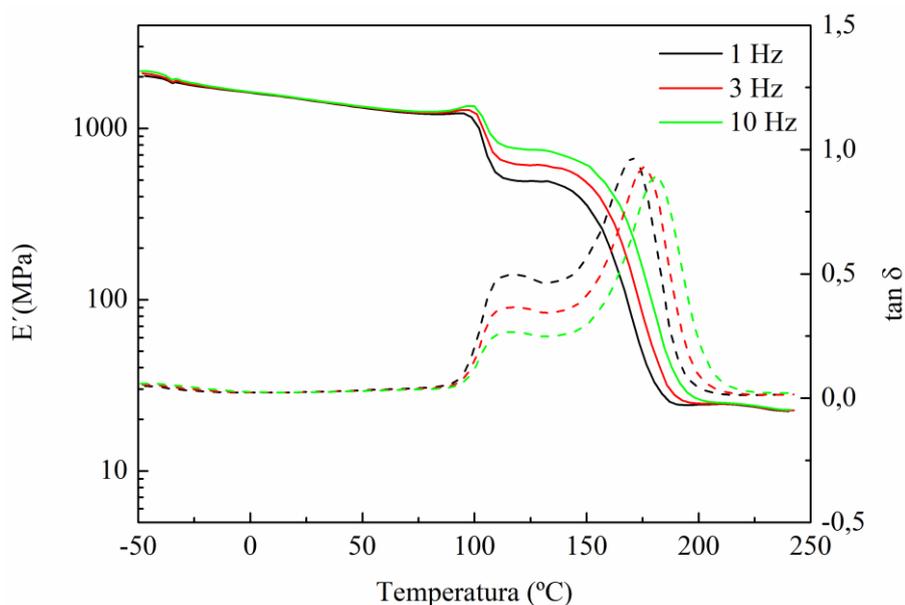
En cuanto a los parámetros del factor de difusión  $C$  y  $\alpha_c$ , dado que el nivel final de grado de conversión alcanzado aumenta con el nivel de curado,  $\alpha_c$  es lógicamente una función creciente con la temperatura y puede ser ajustado mediante una función lineal<sup>60</sup>. Por otra parte, el factor de difusión es mayor a temperaturas más bajas, por tanto el parámetro  $C$  se encuentra como una función decreciente de la temperatura.

**Tabla 4.8. Parámetros de velocidad cinéticos obtenidos con el modelo Kamal y Sourour ampliado con un factor de difusión para el sistema no modificado y el sistema modificado con un 0,5, 2 y 5 % en peso de GO y rGO.**

Sistema	T (°C)	$k_1 \cdot 10^4 (1/s)$	$k_2 \cdot 10^3 (1/s)$
DGEBA-DDM	90	0,041	1,3
	110	0,11	2,8
	120	0,19	4,0
	130	0,29	5,6
	150	0,68	10
DGEBA-DDM + 0,5 % GO	90	1,1	1,0
	110	3,6	2,3
	120	6,3	3,3
	130	11	4,8
	150	29	9,3
DGEBA-DDM + 2 % GO	90	2,0	1,3
	110	6,8	2,6
	120	12	3,5
	130	20	4,7
	150	55	8,1
DGEBA-DDM + 5 % GO	90	5,5	*
	110	19	*
	120	33	*
	130	56	*
	150	15	*
DGEBA-DDM + 0.5 % rGO	90	0,43	1,5
	110	1,2	3,0
	120	2,0	4,1
	130	3,1	5,6
	150	7,1	9,8
DGEBA-DDM + 2 % rGO	90	0,49	1,7
	110	1,4	3,4
	120	2,3	4,7
	130	3,6	6,3
	150	8,4	11
DGEBA-DDM + 5 % rGO	90	0,62	2,9
	110	1,7	5,9
	120	2,7	8,3
	130	4,3	11
	150	9,9	20

(\*) Los valores correspondientes no se obtienen, ya que la ecuación cinética propuesta no se ajusta a los datos experimentales

Una vez estudiada la cinética de curado de estos sistemas, se ha utilizado el análisis DMTA para examinar la morfología de los diversos sistemas curados y determinar sus temperaturas de transición vítrea. Las medidas mecánico-dinámicas son muy sensibles a la estructura química y física de los materiales poliméricos. Los ensayos se han realizado a tres frecuencias diferentes para discriminar los fenómenos químicos de los fenómenos físicos. En la Figura 4.22, se muestra, a modo de ejemplo, el ensayo realizado sobre la muestra del sistema modificado con un 0,5 % de GO a las tres frecuencias. En la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura se observa que el primer pico, sobre 100°C, es independiente de la frecuencia ya que no varía su posición siendo, por tanto, un fenómeno químico asociado al proceso de curado del sistema. Sin embargo, la posición del segundo pico varía con la frecuencia, siendo un fenómeno físico dependiente de la frecuencia y relacionado con la  $T_{g\infty}$  del sistema. El resto de ensayos que se muestran en la Figura 4.23 y la Figura 4.24 se han obtenido a una frecuencia de 1 Hz.



**Figura 4.22. Módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  del sistema modificado con 0,5 % en peso de GO curado a una temperatura de 90 °C a tres frecuencias diferentes, 1, 3 y 10 Hz.**

La Figura 4.23 y la Figura 4.24 muestran, respectivamente, el efecto de la adición de diferentes cantidades de GO y rGO sobre el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y  $\tan \delta$  de los sistemas epoxi curados durante 4 h a 90 °C.

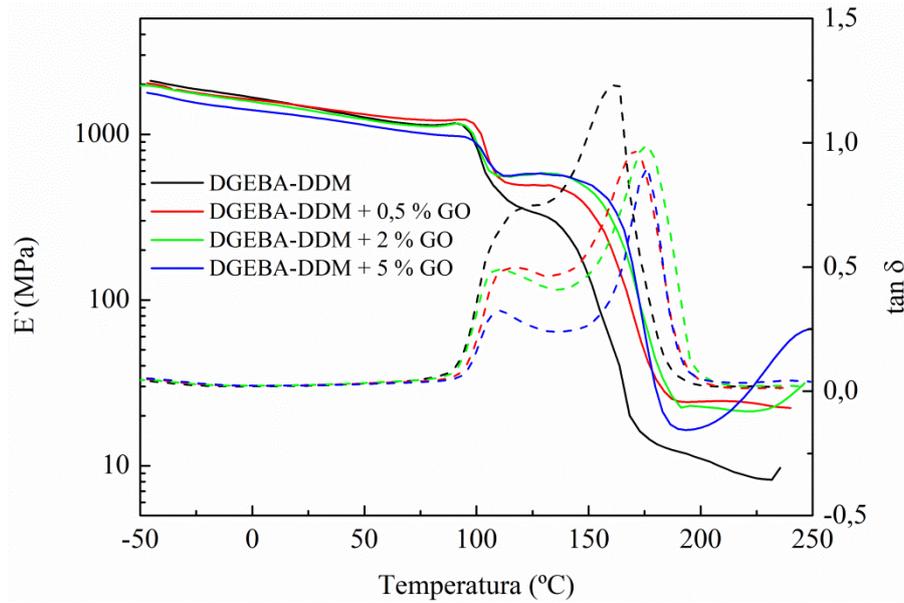


Figura 4.23. Módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  del sistema no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5 % en peso de GO curado a una temperatura de 90 °C.

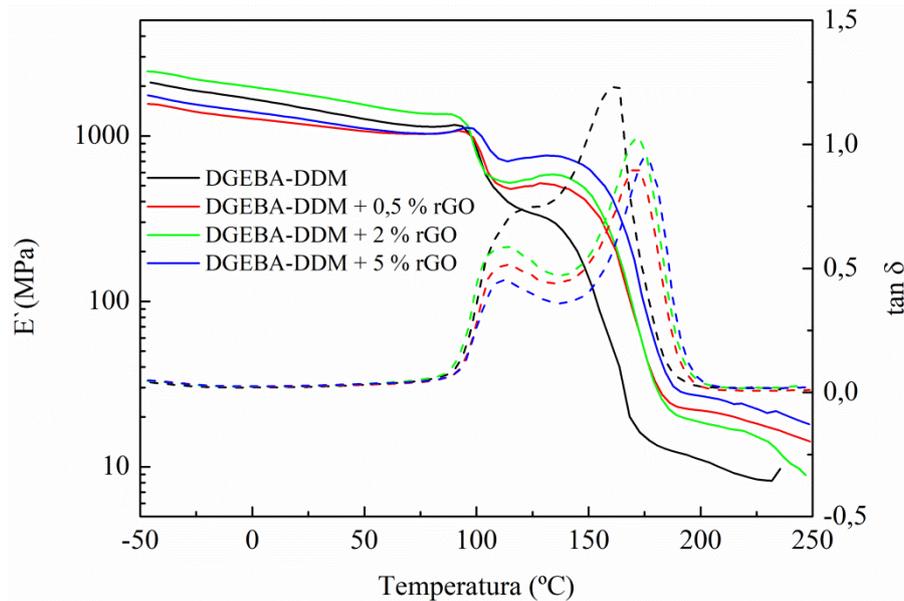


Figura 4.24. Módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  del sistema no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5 % en peso de rGO curado a una temperatura de 90 °C.

En las medidas de DMTA, el módulo de almacenamiento es alto en la zona de baja temperatura que corresponde al estado vítreo del polímero, disminuyendo lentamente con el aumento de la temperatura. Al incrementarse la temperatura, los segmentos libres comienzan a moverse y el exceso de energía se disipa en forma de calor. Cuando la

temperatura alcanza los 100 °C, se observa una fuerte caída en el módulo de almacenamiento. Este intervalo de temperatura corresponde a la región de transición vítrea de la resina epoxi curada a 90°C. En esta zona de transición, la resistencia mecánica disminuye significativa y rápidamente. Esta baja temperatura de transición vítrea puede explicarse debido al proceso de preparación de la muestra antes de la medición por DMTA. Durante el proceso de curado isoterma a 90 °C, el material sólo se ha curado parcialmente. Luego, a medida que la muestra se calienta, entra en la región de transición vítrea (alrededor de 100 °C). Por lo tanto, la región de transición vítrea (definida por la Tg del material) se determina por el grado de curado particular de la muestra, es decir, por el tiempo de curado y la temperatura. Cuando la temperatura aumenta por encima de 100 °C, la muestra continúa curando, ya que la muestra sólo se había curado parcialmente a 90 °C. La energía térmica proporciona suficiente movilidad molecular para reiniciar el proceso de curado, provocando un cambio en la región de transición y un aumento en el módulo E'. A medida que la temperatura se eleva aún más y el sistema se aproxima al curado completo, la reacción finalmente cesa. En este punto, el módulo disminuye de nuevo ya que el material llega a su región cauchosa.

La Figura 4.23 y la Figura 4.24 muestran que los valores de E' son mayores tras la Tg del material para todos los sistemas modificados en comparación con el sistema no modificado. Así, entre 100 y 150 °C el valor de E' aumenta a medida que aumenta la concentración de GO y rGO. Este aumento en E', observado para ambos materiales (los modificados con GO y rGO), indica una mayor densidad de reticulación para los materiales compuestos con mayor contenido de GO y rGO. Además, en el estado cauchoso (200–250 °C), el módulo E' es aún mayor para ambos sistemas modificados con GO y rGO en comparación con el sistema no modificado. Este hecho podría indicar una mejor reticulación de la red.

En la Figura 4.23 y la Figura 4.24, nuevamente se puede observar la evolución de  $\tan \delta$  con la temperatura.  $\tan \delta$  presenta dos picos, el primero corresponde a la Tg del material parcialmente curado, mientras que el segundo pico corresponde a Tg del material completamente curado ( $T_{g\infty}$ ). Estas dos transiciones vítreas se superponen apareciendo la primera como un hombro de la segunda. Por lo tanto, para determinar con mayor precisión ambas temperaturas de transición vítrea es necesario llevar a cabo un proceso de deconvolución, asumiendo una forma simétrica para ambas transiciones.

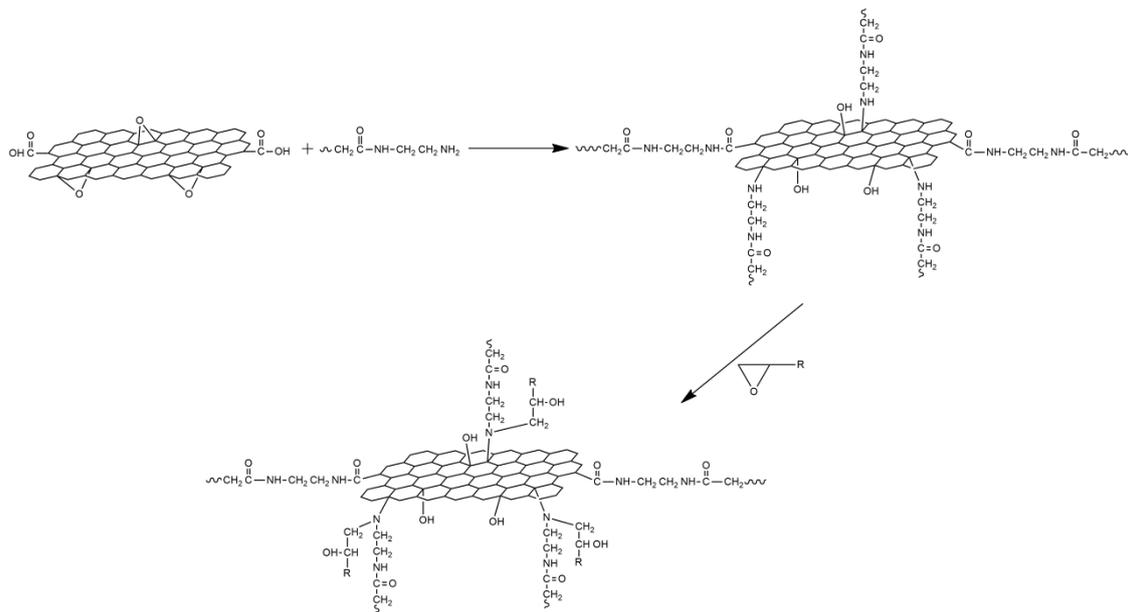
En la Tabla 4.9 se resumen las temperaturas de transición vítrea determinadas a partir de los máximos en los picos de  $\tan \delta$ .

**Tabla 4.9. Temperaturas de transición vítrea del sistema epoxi no modificado y modificado con 0,5, 2 y 5 % en peso de GO y rGO curados a una temperatura de 90 °C.**

Muestra	Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C) $T_{g\infty}$
DGEBA-DDM	110,8	154,9
DGEBA-DDM + 0,5 % GO	112,7	170,2
DGEBA-DDM + 2 % GO	105,4	176,3
DGEBA-DDM + 5 % GO	112,0	176,3
DGEBA-DDM + 0,5 % rGO	105,2	162,4
DGEBA-DDM + 2 % rGO	107,8	162,4
DGEBA-DDM + 5 % rGO	113,7	173,9

El primer pico de  $\tan \delta$ , que corresponde a la  $T_g$  del material parcialmente, no se desplaza demasiado con el aumento del contenido de aditivo. Sin embargo, el segundo pico de  $\tan \delta$ , que corresponde a  $T_g$  del material completamente curado, se desplaza a temperaturas más elevadas a medida que aumenta el contenido de GO y rGO. En el caso de los sistemas modificados con GO, el aumento de  $T_{g\infty}$  con respecto al sistema DGEBA-DDM puede estar alrededor de 15-20 °C, dependiendo de la cantidad de GO utilizada. Cuando se emplea rGO como aditivo, este aumento es ligeramente inferior (10-20 °C). El aumento de la  $T_g$  suele estar asociado con una restricción en el movimiento molecular, una reducción en el volumen libre y un mayor grado de reticulación, lo que indica cambios significativos en la dinámica de la cadena polimérica. Por lo tanto, un aumento en  $T_{g\infty}$  sería indicativo de una buena adhesión interfacial entre la matriz epoxi y el grafeno. La presencia de grupos funcionales en la superficie de los derivados de grafeno mejora su dispersión uniforme dentro de la matriz, lo que a su vez conduce a crear una interfase que rodea a los aditivos GO y rGO debido a la interacción química entre los grupos funcionales en su superficie y la matriz epoxídica. Este aumento del área superficial en contacto con la resina epoxi, junto con la posible formación de enlaces covalentes entre los aditivos GO y rGO con la matriz epoxi, limita aún más la movilidad de las cadenas de la matriz y da como resultado un desplazamiento de  $T_g$  a mayores temperaturas, de modo que las redes obtenidas tienen

una mayor densidad de reticulación, lo que da lugar a una mayor rigidez<sup>62</sup>. Un ejemplo del mecanismo propuesto para la interacción de GO y rGO con el sistema epoxi-amina se muestra en la Figura 4.25.

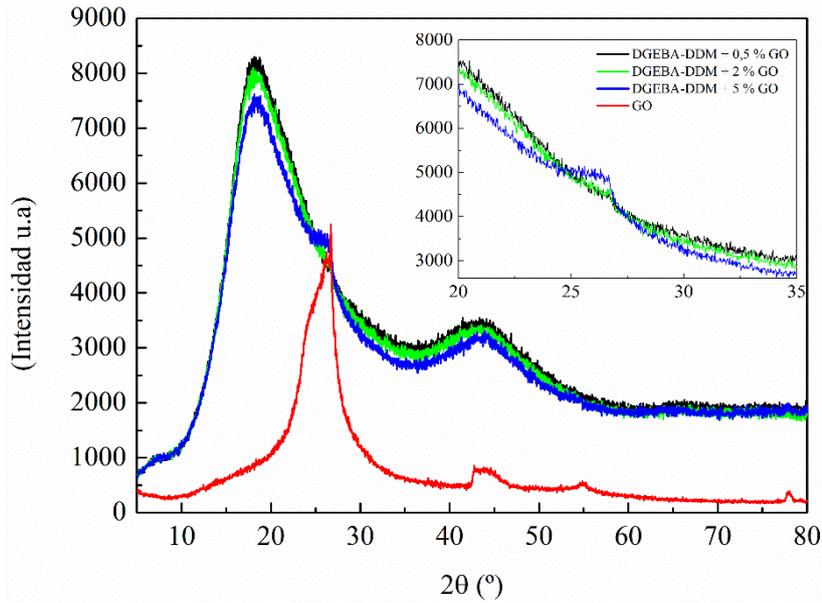


**Figura 4.25. Mecanismo de curado propuesto del sistema epoxi modificado GO y rGO.**

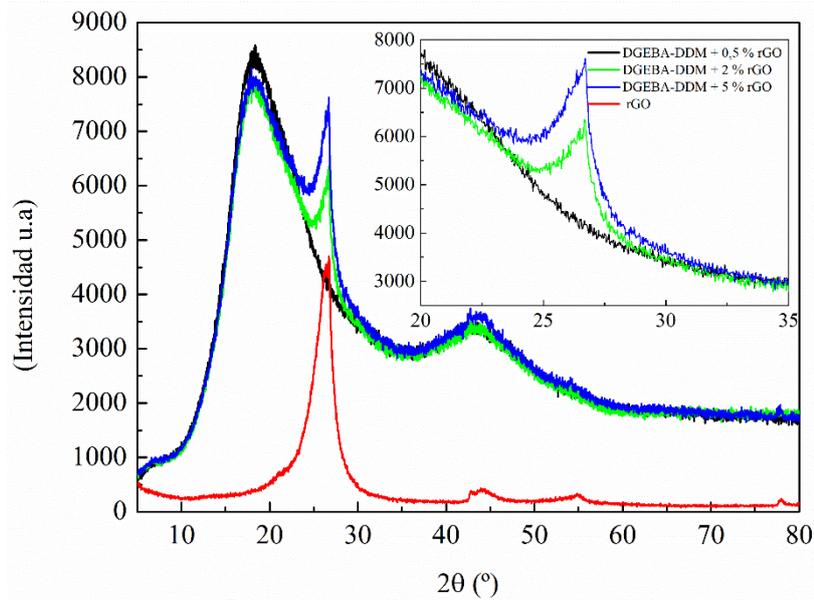
La forma de la curva  $\tan \delta$  también está relacionada con los cambios estructurales en el sistema. La altura del pico inferior de  $\tan \delta$ , definida por el valor de amplitud, para los sistemas modificados con GO y rGO comparada con el sistema no modificado indica la formación de una red de mayor reticulación. Por lo tanto, se puede concluir que el sistema con 5 % en peso de GO tiene la mayor densidad de reticulación de todos los sistemas estudiados.

Las placas preparadas con el sistema no modificado y el sistema modificado con 0,5, 2 y 5% en peso de GO y rGO también se han caracterizado por XRD y TEM. La Figura 4.26 muestra el patrón XRD de los compuestos con 0,5, 2 y 5 % en peso de GO (Figura 4.26 (a)) y rGO (Figura 4.26 (b)).

<sup>62</sup> M. Naebe, J. Wang, A. Amini, H. Khayyam, N. Hameed, L.H. Li, Y. Chen, B. Fox, " Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites," *Scientific Reports*, 4, 4375 (2014).



(a)



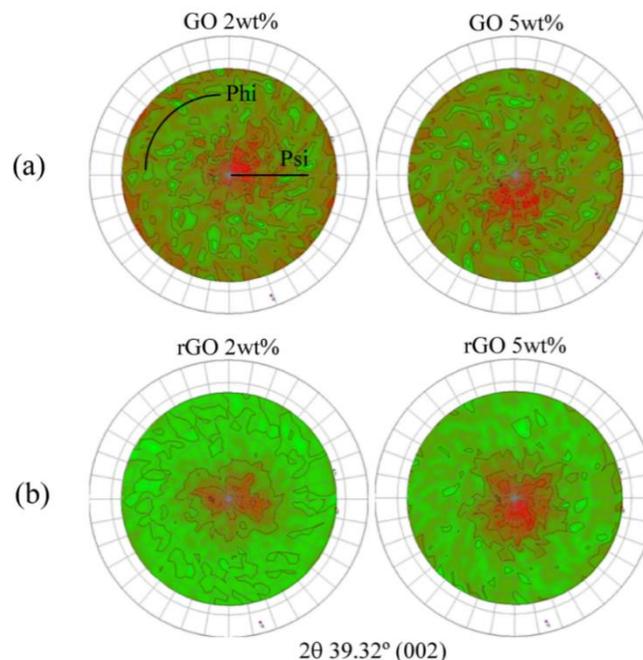
(b)

Figura 4.26. Patrón de difracción de rayos X de los compuestos con 0,5, 2 y 5 % en peso de: (a) GO y (b) rGO. La parte derecha muestra una ampliación del rango 20-35°  $2\theta$  de los patrones.

En todos los patrones aparece una señal amplia de difracción de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  con dos máximos alrededor de  $20^\circ$  y  $45^\circ$  causados por la dispersión de la red epoxi y revelando su naturaleza amorfa. Un tercer pico aparece como un hombro en el pico centrado alrededor de  $20^\circ$ . Una ampliación de esta región se muestra en la parte derecha de la Figura 4.26. Este pico aumenta en intensidad con el aumento en contenido de GO y rGO. En ambos tipos de materiales compuestos no se pueden distinguir pequeñas

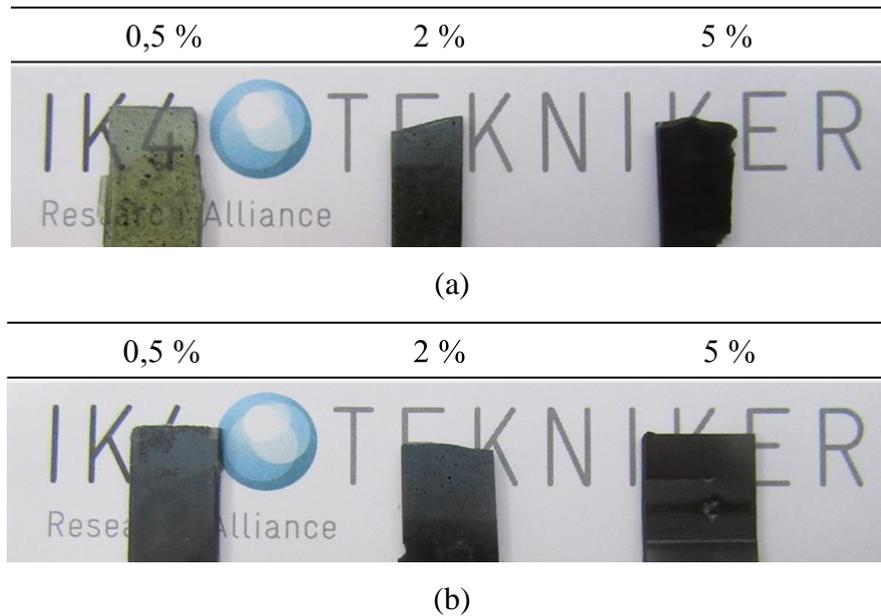
cantidades de GO y rGO, sin embargo pueden observarse con claridad cantidades superiores al 2 % en peso. Comparando los patrones obtenidos para composites con el mismo contenido de GO y rGO, la intensidad del pico es menor para los sistemas modificados con GO que para los compuestos modificados con rGO, incluso si la intensidad de esta señal es similar para ambos nanomateriales (ver Figura 4.10). La reducción en intensidad indica que el volumen de muestra que es capaz de difractar es menor para los compuestos modificados con GO y esto puede ser una indicación de que se está obteniendo una mejor exfoliación de las láminas de GO en el material compuesto. Para ambos sistemas, se observa un ensanchamiento del hombro hacia ángulos inferiores. El efecto es más evidente para los sistemas modificados con GO. Esto podría indicar una mejor intercalación de las láminas de GO en la matriz epoxi en comparación con rGO.

En la Figura 4.27, se muestran las distribuciones de orientaciones cristalográficas de los compuestos con 2 y 5% en peso de GO y rGO. Las figuras de polos de todos los materiales compuestos muestran una orientación preferencial de GO y rGO. Sin embargo, las muestras modificadas con GO muestran una estructura más heterogénea con una pequeña cantidad de capas que difractan en todas direcciones, como puede verse en la mayor distribución del área roja en las imágenes.



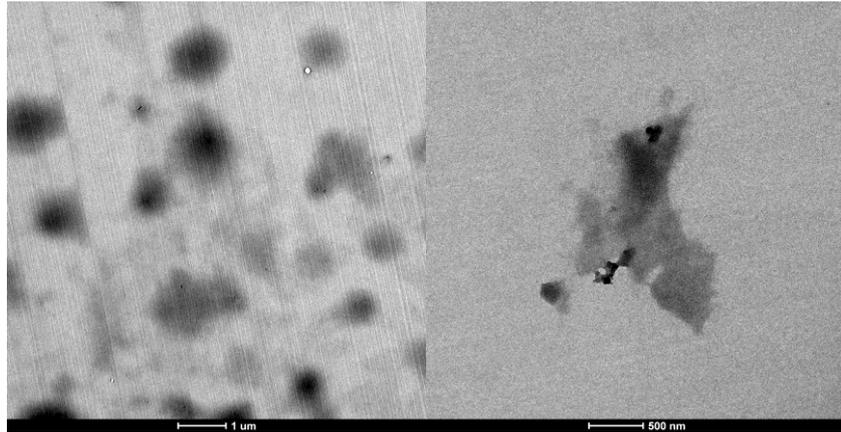
**Figura 4.27.** Figuras de polos de los compuestos con 2 y 5 % en peso de: (a) GO y (b) rGO en el plano perpendicular.

La mejor exfoliación, intercalación y distribución de las láminas de GO en los materiales compuestos con respecto a las de rGO puede ser responsable de la mayor transparencia observada para los sistemas modificados con GO (ver Figura 4.28).

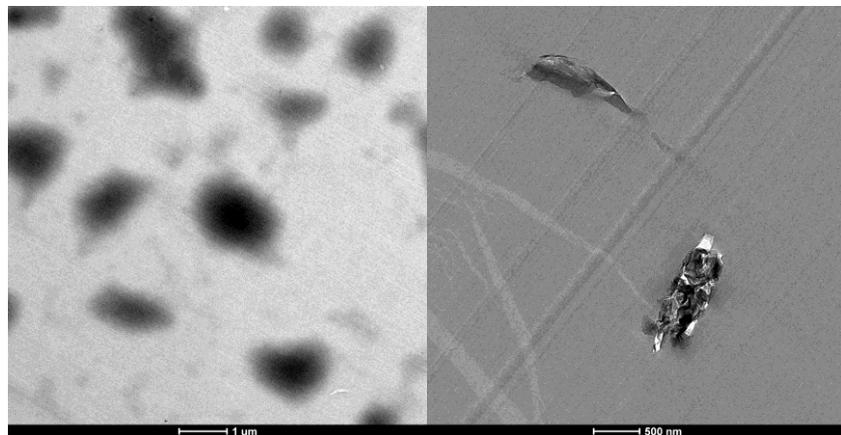


**Figura 4.28.** Aspecto final de los sistemas epoxídicos con 0,5, 2 y 5 % en peso de: (a) GO y (b) rGO.

La morfología de los compuestos epoxídicos con 0,5 % en peso de GO y rGO se ha examinado mediante TEM (Figura 4.29). Incluso aunque ópticamente se distingan algunos aglomerados grandes (Figura 4.28), a nivel microestructural, se puede ver que las láminas de GO y rGO están individual y aleatoriamente dispersas en la matriz epoxi sin agregación significativa. Las láminas de rGO muestran mayor espesor (mayor opacidad en la imagen) y menor exfoliación en comparación con las láminas de GO. Las láminas de GO parecen ser más individuales. Este hecho está de acuerdo con la presencia de una mayor concentración de grupos de oxidación en las láminas de GO que contribuyen a una mejor exfoliación, intercalación y distribución de estas láminas en los composites. Esto también se refleja en la apariencia final de los mismos, es decir en la transparencia observada en los compuestos epoxi con 0,5 % en peso de GO.



(a)



(b)

**Figura 4.29.** Imágenes TEM de los sistemas epoxídicos modificados con 0,5 % en peso de: (a) GO y (b) rGO.

#### 4.4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la posibilidad de mejorar las propiedades de una matriz epoxi-amina mediante la adición de GO y rGO. Las láminas de GO se prepararon a partir de grafito natural con el método de oxidación de Hummer modificado y, a continuación, se empleó hidrazina para reducir el GO y preparar rGO. El GO y rGO se han caracterizado por TGA, FTIR, Raman y XRD. Los resultados mostraron la presencia de diferentes grupos funcionales de oxígeno en la estructura de GO (por ejemplo grupos carbonilo, epoxi, hidroxilo) confirmando la oxidación exitosa de GO. Además, se obtuvo una

eliminación significativa de grupos funcionales de oxígeno en rGO, indicando una reducción parcial de los grupos funcionales.

Inicialmente, se estudió la cinética de reacción de los nanocompuestos epoxídicos preparados mediante la incorporación de GO y rGO por calorimetría de barrido diferencial isoterma y no isoterma. Se observa que la adición de GO disminuye la temperatura a la que aparece el máximo del pico exotérmico de reacción y reduce los tiempos de curado, indicando una aceleración significativa de la reacción de curado. El uso de rGO en lugar de GO dio lugar a una ligera aceleración de la velocidad de reacción debido a una menor presencia de grupos de oxidación en la superficie de las láminas de rGO. Los parámetros cinéticos de los procesos de curado en estos sistemas han sido determinados por un modelo fenomenológico de Kamal y Sourour ampliado por un factor de difusión. Las curvas predichas por el modelo usando los parámetros cinéticos encajan adecuadamente con los termogramas experimentales de DSC isotermos, excepto para los sistemas con mayor contenido de GO. Las energías de activación y constantes de velocidad obtenidas sugieren que los mecanismos de curado del DGEBA-DDM puro y los sistemas modificados con rGO son similares. Sin embargo, para sistemas modificados con GO, los mecanismos de curado del sistema pasan de ser controlados por la contribución autocatalítica a ser controlados por una contribución no autocatalítica. Este cambio es más notable para sistemas con mayor contenido de GO y se atribuye a la presencia de una alta concentración de grupos carboxílicos e hidroxilos en la superficie de las láminas del GO que puede formar complejos con los grupos epoxi y amina aumentando la contribución no catalítica en el mecanismo de reacción.

Posteriormente, se prepararon los nanocompuestos correspondientes y se caracterizaron. Los resultados del DMTA mostraron que la adición de GO y rGO causa un aumento significativo en la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento en comparación con sistema epoxi no modificado. La presencia de grupos funcionales en la superficie del grafeno conduce a la interacción química entre estos grupos funcionales con la resina epoxi. Esto podría contribuir a la posible formación de enlaces covalentes entre el GO y rGO con la matriz epoxídica, limitando la movilidad de las cadenas de la epoxi y generando, como resultado, redes con mayor densidad de reticulación y por lo tanto, con una rigidez incrementada. Por otra parte, los resultados XRD mostraron que

los grupos de oxidación en GO son responsables de la mejor exfoliación, intercalación y distribución de las láminas de GO en los nanocomposites, respecto a los sistemas modificados con rGO, lo cual se ha comprobado mediante TEM. Esta mejor exfoliación puede ser responsable de la mayor transparencia observada para los compuestos modificados con GO.



# Capítulo 5

---

**Mejora en las  
prestaciones mecánicas de  
los composites mediante la  
incorporación de velos  
funcionales**



## 5.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en la introducción, en las últimas décadas los composites poliméricos reforzados con fibra han experimentado un desarrollo espectacular en aplicaciones de alta tecnología que requieren elevadas prestaciones de resistencia y tenacidad, así como alta rigidez y resistencia a la corrosión, con un peso mínimo. Estas propiedades hacen de los composites poliméricos reforzados con fibra la opción ideal para su uso en la fabricación de elementos para sectores como el transporte, la energía o la construcción, donde la reducción de peso implica menor consumo energético y disminución de emisiones de CO<sub>2</sub><sup>1</sup>.

A pesar de presentar considerables ventajas sobre los materiales convencionales, también tienen algunos inconvenientes. Los compuestos reforzados con fibra generalmente presentan una pobre resistencia al impacto, una baja tenacidad a la fractura y una pobre resistencia a la delaminación, siendo esta última su modalidad de fallo en servicio más frecuente debido a su naturaleza laminar y a la fragilidad de las resinas<sup>2</sup>.

Aumentar la resistencia a la delaminación de estos materiales conllevaría una mayor resistencia al daño y un mejor rendimiento y vida útil. Por ello, se han propuesto e investigado una gran variedad de soluciones para mejorar la resistencia a la delaminación, modificando la estructura o los materiales utilizados en el material compuesto<sup>3-9</sup>.

---

<sup>1</sup> G.W. Beckermann, K.L. Pickering, "Mode I and Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Composite Laminates Interleaved with Electrospun Nanofibre Veils," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 72,11–21 (2015).

<sup>2</sup> M. Kuwata, P. J. Hogg, "Interlaminar Toughness of Interleaved CFRP Using Non-Woven Veils: Part 1. Mode-I Testing," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 1551–59 (2011).

<sup>3</sup> M. Quaresimin, K. Schulte, M. Zappalorto, S. Chandrasekaran, "Toughening Mechanisms in Polymer Nanocomposites: From Experiments to Modelling," *Composites Science and Technology*, 123, 187–204 (2016).

<sup>4</sup> C.M. Manjunatha, A.C.Taylor, A.J. Kinloch, S.Sprenger, "The Tensile Fatigue Behaviour of a Silica Nanoparticle-Modified Glass Fibre Reinforced Epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, 70, 193–199 (2010).

<sup>5</sup> S.U. Khan, K. Iqbal, A. Munir, J.K. Kim, "Quasi-Static and Impact Fracture Behaviors of CFRPs with Nanoclay-Filled Epoxy Matrix," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, 253–264 (2011).

<sup>6</sup> D.W.Y Wong, L. Lin, P.T. McGrail, T. Peijs, P.J. Hogg, "Improved Fracture Toughness of Carbon Fibre/epoxy Composite Laminates Using Dissolvable Thermoplastic Fibres," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41, 759–767 (2010).

Entre las diversas estrategias para mejorar dicha modalidad de fallo, la que se consideró inicialmente fue la de dopar las matrices frágiles con materiales elásticos de naturaleza termoplástica<sup>10-12</sup> o diferentes tipologías de nanopartículas o estructuras carbonosas<sup>13-17</sup>. Esta aproximación, sin embargo, presenta dos desventajas. Por un lado, es difícil, obtener una dispersión homogénea en la matriz epoxídica y en el laminado final, obteniéndose regiones de altas y bajas concentraciones de partículas que pueden reducir las propiedades del material compuesto. Por otro, se pueden ver afectadas las propiedades reológicas del sistema aumentando significativamente la viscosidad de la resina no curada<sup>18</sup>, lo cual es un inconveniente para obtener laminados de alta calidad<sup>19-21</sup>. Estas desventajas son especialmente problemáticas para todas las aplicaciones de infusión, tales como moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión a vacío, moldeo de láminas compuestas (SMC), entre otras. Además, la adición de un tercer componente, puede aumentar el espesor del laminado, disminuir la rigidez y

---

<sup>7</sup> M. Kuwata, P. J. Hogg, "Interlaminar Toughness of Interleaved CFRP Using Non-Woven Veils: Part 2. Mode-II Testing," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 1560–1570 (2011).

<sup>8</sup> P.J. Hogg, "Toughening of Thermosetting Composites with Thermoplastic Fibres," *Materials Science and Engineering A*, 412, 97–103 (2005).

<sup>9</sup> T.K. Tsotsis, "Interlayer Toughening of Composite Materials," *Polymer Composites*, 30, 70-86 (2009).

<sup>10</sup> M.R. Dadfar, F. Ghadami, "Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites," *Materials and Design*, 47, 16–20 (2013).

<sup>11</sup> S. Sprenger, "Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles," *Polymer*, 54, 4790-4797 (2013)

<sup>12</sup> P. Vijayan P, D. Puglia, M.A.S.A. Al-Maadeed, J.M. Kenny, S. Thomas, "Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: The hybrid effect of 'micro' and 'nano' scale," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 116, 1–29 (2017).

<sup>13</sup> L. Chen, S. Chai, K. Liu, N. Ning, J. Gao, Q. Liu, F. Chen, Q. Fu, "Enhanced Epoxy / Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface," *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 4398–4404 (2012).

<sup>14</sup> Y. Martinez-Rubi, B. Ashrafi, J. Guan, C. Kingston, A. Johnston, B. Simard, V. Mirjalili, P. Hubert, L. Deng, R.J. Young, "Toughening of epoxy matrices with reduced single walled carbon nanotubes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3, 2307-2317 (2011)

<sup>15</sup> J.B. Knoll, B.T. Riecken, N. Kosmann, S. Chandrasekaran, K. Schulte, B. Fiedler, "The effect of carbon nanoparticles on the fatigue performance of carbon fibre reinforced epoxy," *Composites: Part A*, 67, 233–240 (2014).

<sup>16</sup> L. Ruiz-Pérez, G.J. Royston, J. Patrick A. Fairclough, A.J. Ryan, Toughening by nanostructure, *Polymer*, 49, 4475–4488 (2008).

<sup>17</sup> S. Chen, B. Chen, J. Fan, J. Feng, "Exploring the Application of Sustainable Poly(propylene carbonate) Copolymer in Toughening Epoxy Thermosets," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 2077–2083 (2015).

<sup>18</sup> R. Mezzenga, L. Boogh, J.A.E. Manson, "A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites," *Composites Science and Technology*, 61, 787-795 (2001).

<sup>19</sup> C.S.C. Santos, B. Gabriel, M. Blanchy, O. Menes, D. García, M. Blanco, N. Arconada, V. Neto, "Industrial Applications of Nanoparticles," *Materials Today: Proceedings*, 2 456-465 (2015).

<sup>20</sup> S. Seal, B. Karn, "Safety aspects of nanotechnology based activity," *Safety Science*, 63, 217-225(2014).

<sup>21</sup> M.G. Wacker, A. Proykova, G. Mendes Lima Santos, "Dealing with nanosafety around the globe Regulation vs. innovation," *International Journal of Pharmaceutics*, 509, 95-106(2016).

resistencia del composite en el plano y reducir potencialmente su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )<sup>22</sup>. Por otro lado, aunque la creación de una fase elástica en el interior de la matriz epoxi a menudo aumenta la tenacidad a la fractura de los laminados, este aumento puede acompañarse con una disminución en otras propiedades mecánicas tales como rigidez y resistencia.

Recientemente, se ha abierto una nueva vía de investigación para mejorar la resistencia a la delaminación de los composites laminados mediante la incorporación de capas interlaminares de materiales termoplásticos, que se denominan velos. Esta técnica ha demostrado ser un método de refuerzo interlaminar viable y, además, hay varias ventajas asociadas a estos velos que se suman a su aplicabilidad comercial<sup>23-27</sup>.

Una de las tecnologías que más potencial está demostrando para la fabricación de dichos velos, es la tecnología de electrospinning, debido a su capacidad productiva, su escalabilidad, su bajo coste y su control nanométrico sobre el diámetro de la fibra, lo que permite mejorar el comportamiento mecánico del velo. El proceso de electrospinning es en sí relativamente simple en el diseño y ha demostrado ser escalable<sup>28</sup>, por lo que es un método de producción rentable. Además, la utilización del proceso de electrospinning para obtener velos de nanofibras es aplicable a muchos tipos de polímeros, añadiendo a sus ventajas la versatilidad de la técnica<sup>29</sup>.

---

<sup>22</sup> K. Shivakumar, S. Lingaiah, H. Chen, P. Akangah, G. Swaminathan, L. Russell, "Polymer nanofabric interleaved composite laminates," *AIAA Journal*, 47, 1723-1229 (2009).

<sup>23</sup> L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, K. De Clerck, "Nanofibre bridging as a toughening mechanism in carbon epoxy composite laminates interleaved with electrospun polyamide nanofibrous veils," *Composites Science and Technology*, 117 244-256 (2015).

<sup>24</sup> J. Kim, D.H. Reneker, "Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers," *Polymer Composites*, 20, 124-131 (1999).

<sup>25</sup> S. Van der Heijden, L. Daelemans, B. De Schoenmaker, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, K. De Clerck, "Interlaminar toughening of resin transfer moulded glass fibre epoxy laminates by polycaprolactone electrospun nanofibres," *Composites Science and Technology*, 104, 66-73 (2014).

<sup>26</sup> Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Composites Science and Technology*, 63, 2223-2253 (2003).

<sup>27</sup> A. Baji, Y.W. Mai, S.C. Wong, M. Abtahi, P. Chen, "Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties," *Composites Science and Technology*, 70, 703-718 (2010).

<sup>28</sup> L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, "Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review," *Macromolecular Materials and Engineering*, 298, 504-520, (2013).

<sup>29</sup> A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers," *Angewandte Chemie International Edition in English*, 46, 5670-5703 (2007).

Los velos de nanofibras obtenidos mediante la técnica de electrospinning pueden colocarse fácilmente en la capa intermedia entre dos capas de refuerzo antes de la producción de los materiales compuestos. Entre las características que imprime la tecnología de electrospinning al material final son destacables la gran relación superficie/volumen (1-100 m<sup>2</sup>/g), la elevada porosidad (~90 %), la baja densidad de área, el tamaño de poro regulable, diámetro de fibra de nanoescala (normalmente desde 20 nm hasta 1 μm), versatilidad en la funcionalidad, elevada resistencia mecánica o elevada permeabilidad. Todo ello hace que los velos obtenidos por electrospinning sean muy delgados y ligeros, de tal manera que su presencia no afecta significativamente al grosor y al peso del laminado.

Además, puesto que no hay necesidad de dispersarlos en la resina, no surgen inconvenientes tales como un aumento de la viscosidad o una dispersión no homogénea, lo cual los hace adecuados para la mayoría de las vías de producción de laminados<sup>25</sup>. Las membranas de nanofibra tienen la ventaja de ser muy porosas y, por lo tanto, no impiden el flujo de resina durante el curado.

Aunque la idea de utilizar nanofibras obtenidas mediante electrospinning como refuerzo en materiales compuestos ya fue propuesta por Dzenis y Reneker en 1999<sup>24</sup>, es sólo desde hace unos años que se están presentando las nanofibras termoplásticas como refuerzo interlaminar. Existen trabajos en los que se ha demostrado que los velos de nanofibras termoplásticas obtenidos mediante electrospinning tienen una influencia positiva en las propiedades mecánicas de los laminados, tales como la reducción del daño por impacto y el aumento de la vida de inicio de la delaminación<sup>22</sup>. También se ha demostrado que ciertos velos de nanofibra se pueden utilizar para mejorar la compresión después del impacto<sup>30</sup>, la resistencia a la delaminación y la resistencia a la fractura interlaminar en modo I y modo II (ILFT) de los compuestos<sup>31-34</sup>.

---

<sup>30</sup> P. Akangah, K. Shivakumar, "Assessment of impact damage resistance and tolerance of polymer nanofiber interleaved composite laminates," *Journal of Chemical Science and Technology*, 2, 39-52 (2013).

<sup>31</sup> J. Zhang, T. Yang, T.L. Chun, H.Wang, "Phase morphology of nanofibre interlayers: critical factor for toughening carbon/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, 72, 256–262 (2012).

<sup>32</sup> R. Palazzetti, A. Zucchelli, C. Gualandi, M.L. Focarete, L. Donati, G.Minak, S.Ramakrishna, "Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr-epoxy composite laminates," *Composite Structures*, 94, 571–579 (2012).

Además, los velos de nanofibra mejoran la resistencia a la fatiga<sup>22,35</sup> y las propiedades de amortiguación de las vibraciones de los materiales compuestos reforzados con fibras<sup>36</sup>.

Dentro de la gran variedad de polímeros termoplásticos que se pueden emplear para la producción de las nanofibras, el proceso de electrohilado de la familia de las poliamidas está estudiándose ampliamente. Es de esperar que la poliamida genere nanofibras con buenas propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión gracias a su elevada cristalinidad y a la posibilidad de orientación molecular y formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida (-NH-CO-)<sup>37</sup>. Sin embargo, debido a la gran variedad de poliamidas existentes es difícil comparar los resultados obtenidos en la literatura e interpretar el efecto de dichos velos electrohilados en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Podemos encontrar desde poliamidas de bajas temperaturas de fusión como la PA12, hasta poliamidas que funden a temperaturas superiores a 320 °C, como la PA66. Así mismo, dentro de una misma familia de poliamidas, como la poliamida PA6, podemos encontrar poliamidas industriales diseñadas para aplicaciones muy diversas. Pequeñas modificaciones o variaciones en las propiedades de la PA pueden afectar a las propiedades mecánicas del velo fabricado por electrospinning, lo que puede afectar a las propiedades del composite. Para unificar y poder comparar resultados de forma coherente que permitan conocer el efecto real del velo fabricado por electrospinning, en este trabajo se han estudiado dos poliamidas PA6 con propiedades mecánicas diferentes, para la obtención de velos electrohilados que posteriormente serán empleados en la preparación de laminados de fibra de carbono.

La tecnología de electrospinning, además, proporciona la posibilidad de incluir cargas en el interior de las nanofibras, las cuales pueden mejorar las propiedades mecánicas de los

---

<sup>33</sup> S. Hamer, H. Leibovich, A. Green, R. Intrater, R. Avrahami, E. Zussman, A. Siegmann, D. Sherman, "Mode I interlaminar fracture toughness of Nylon 66 nanofibrilmat interleaved carbon/epoxy laminates," *Polymer Composites*, 32, 1781–1789, (2011).

<sup>34</sup> H. Saghafi, A. Zucchelli, R. Palazzetti, G. Minak, "The effect of interleaved composite nanofibrous mats on delamination behavior of polymeric composite materials," *Composite Structures*, 109, 41–47 (2014).

<sup>35</sup> N.T. Phong, M.H. Gabr, K. Okubo, B. Chuong, T. Fujii, "Improvement in the mechanical performances of carbon fiber/epoxy composite with addition of nano-(polyvinyl alcohol) fibers," *Composite Structures*, 99, 380–387 (2013).

<sup>36</sup> R. Palazzetti, A. Zucchelli, I. Trendafilova, "The self-reinforcing effect of Nylon 6,6 nanofibres on CFRP laminates subjected to low velocity impact," *Composite Structures*, 106, 661–671 (2013).

<sup>37</sup> S. Dasgupta, W.B. Hammond, W.A. Goddard, "Crystal structures and properties of nylon polymers from theory," *Journal of the American Chemical Society*, 118, 12291–12301 (1996).

velos o dotarlos con diferentes propiedades. Así por ejemplo, en los últimos años se ha dedicado un importante esfuerzo a la fabricación de nanofibras antimicrobianas. Aunque las nanofibras de electrospinning tienen un tamaño de poro adecuado para la ultrafiltración y, por lo tanto, pueden actuar como un filtro microbiano puramente por exclusión de tamaño, la mayoría de los materiales de membrana convencionales no poseen propiedades antimicrobianas y, por lo tanto, son todavía susceptibles de ensuciamiento o bloqueo en sus poros a largo plazo. Dichas funcionalidades antimicrobianas pueden ser introducidas a través de métodos tales como el tratamiento superficial o el uso de aditivos como la incorporación de diversos antibióticos o biocidas<sup>38-40</sup>, o de diversos agentes activos, como nanopartículas de plata y nanopartículas de metales y óxidos metálicos<sup>41,42</sup> como el zinc<sup>43</sup>, el titanio<sup>44-46</sup> el cobre<sup>47</sup>, el cobalto<sup>48</sup>, y combinaciones de zinc y titanio<sup>49-53</sup> entre otras<sup>54,55</sup>. La

---

<sup>38</sup> M. Ignatova, I. Rashkov, N. Manolova, "Drug-loaded electrospun materials in wound-dressing applications and in local cancer treatment," *Expert Opinion on Drug Delivery*, 10, 469-483 (2013).

<sup>39</sup> W. Zhong, M.M.Q. Xing, H.I. Maibach, "Nanofibrous materials for wound care," *Cutaneous and Ocular Toxicology*, 29, 143-152, (2010).

<sup>40</sup> P. Zahedi, I. Rezaeian, S.O. Ranaei-Siadat, S.H. Jafari, P. Supaphol, "A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages," *Polymers for Advanced Technologies*, 21, 77-95 (2010).

<sup>41</sup> M. Liu, X.P. Duan, Y.M. Li, D.P. Yang, Y.Z. Long, "Electrospun nanofibers for wound healing," *Materials Science and Engineering*, 76, 1413-1423 (2017).

<sup>42</sup> H.R. Pant, B. Pant, P. Pokharel, H.J. Kim, L.D. Tijing, C.H. Park, D.S. Lee, H.Y. Kim, C.S. Kim, "Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-RGO/nylon-6 spider-wave-like nano-nets via electrospinning and hydrothermal treatment," *Journal of Membrane Science*, 429, 225-234 (2013).

<sup>43</sup> K. Shalumon, K. Anulekha, S.V. Nair, S. Nair, K. Chennazhi, R. Jayakumar, "Sodium alginate/poly (vinyl alcohol)/nano ZnO composite nanofibers for antibacterial wound dressings," *International Journal of Biological Macromolecules*, 49, 247-254 (2011).

<sup>44</sup> K. Lee, S. Lee, "Multifunctionality of poly (vinyl alcohol) nanofiber webs containing titanium dioxide," *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 4038-4046 (2012).

<sup>45</sup> J. Choi, D. SomMoon, J.U. Jang, W.B. Yin, B. Lee, K.J. Lee, "Synthesis of Highly Functionalized Thermoplastic Polyurethanes and Their Potential Applications," *Polymer*, 116, 287-294 (2017).

<sup>46</sup> K.Q. Han, M.H. Yu, "Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by in situ polycondensation," *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1588-1593 (2006).

<sup>47</sup> A. Haider, S. Kwak, K.C. Gupta, I.K. Kang, "Antibacterial activity and cytocompatibility of PLGA/CuO hybrid nanofiber scaffolds prepared by electrospinning," *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-10 (2015).

<sup>48</sup> J. Quirós, K. Boltes, S. Aguado, R.G. de Villoria, J.J. Vilatela, R. Rosal, "Antimicrobial metal-organic frameworks incorporated into electrospun fibers," *Chemical Engineering Journal*, 262, 189-197 (2015).

<sup>49</sup> T. Amna, M.S. Hassan, N.A. Barakat, D.R. Pandeya, S.T. Hong, M.S. Khil, H.Y. Kim, "Antibacterial activity and interaction mechanism of electrospun zinc-doped titania nanofibers," *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 743-751 (2012).

<sup>50</sup> S.H. Hwang, J. Song, Y. Jung, O.Y. Kweon, H. Song, J. Jang, "Electrospun ZnO/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers as a bactericidal agent," *Chemical Communications*, 47, 9164-9166 (2011).

<sup>51</sup> C.X. Ye, H.Q. Li, A. Cai, Q.Z. Gao, X.R. Zeng, "Preparation and Characterization of Organic Nano-Titanium Dioxide/Acrylate Composite Emulsions by in-situ Emulsion Polymerization," *Journal of Macromolecular Science Part A Pure and Applied Chemistry*, 48, 309-314 (2011).

incorporación de nanopartículas metálicas o carbonosas eléctricamente conductoras como nanohilos de plata<sup>56</sup> o nanofibras de carbono<sup>57</sup> permite también fabricar velos de nanofibras eléctricamente conductores.

La posibilidad de disponer de nanofibras funcionales para el desarrollo de materiales compuestos puede ser una gran ventaja en numerosos sectores. Por ejemplo, la posibilidad de incorporar velos de nanofibras eléctricamente conductores para aplicaciones compuestas tales como estructuras de aeronaves y turbinas eólicas permitirá desarrollar compuestos con conductividad eléctrica mejorada a través del espesor y por lo tanto con capacidad de protección contra rayos<sup>56,57</sup>. Esto supone una ventaja competitiva respecto a la adición directa de las nanopartículas ya que, como se comentaba anteriormente, no se aumenta la viscosidad de la resina, ni se incrementa el espesor del laminado y se evitan problemas de distribución de las cargas en la matriz<sup>58-61</sup>.

Es por ello que en este capítulo, además de analizar el efecto de la incorporación de velos de dos PA6 diferentes, tal como se ha comentado anteriormente, se estudiará la influencia de la incorporación del velo electrohilado de PA6 modificado con

---

<sup>52</sup> M. Yoshida, M. Lal, N. D. Kumar and P. N. Prasad, "TiO<sub>2</sub> nano-particle-dispersed polyimide composite optical waveguide materials through reverse micelles," *Journal of Materials Science*, 32, 4047-4051 (1997).

<sup>53</sup> A.S. Barnard, L. A. Curtiss, "Prediction of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry," *Nano Letters*, 5, 1261-1266 (2005).

<sup>54</sup> S. Sundarajan, S. Ramakrishna, "Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibers and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants," *Journal of Materials Science*, 42, 8400-8407 (2007).

<sup>55</sup> S. Sundarajan, K. Luck, S. Huat, S. Ramakrishna, "Electrospun nanofibers for air filtration applications," *Procedia Engineering*, 75, 159-163 (2014).

<sup>56</sup> M. Guo, X. Yi, G. Liu, L. Liu, "Simultaneously increasing the electrical conductivity and fracture toughness of carbon-fiber composites by using silver nanowires-loaded interleaves," *Composites Science and Technology*, 97, 27-33 (2014).

<sup>57</sup> S. Kumar, B. Lively, L.L. Sun, B. Li, W.H. Zhong, "Highly dispersed and electrically conductive polycarbonate/ oxidized carbon nanofiber composites for electrostatic dissipation applications," *Carbon*, 48, 3846-3857 (2010).

<sup>58</sup> F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G.L. Yang, "Electrospinning of Continuous Carbon Nanotube-Filled Nanofiber Yarns," *Advanced Materials*, 15, 1161-1165 (2003).

<sup>59</sup> R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M.E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova, R.C. Haddon, "Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polystyrene and Polyurethane Nanofibers and Membranes by Electrospinning," *Nano Letters*, 4, 459-464 (2004).

<sup>60</sup> J.J. Ge, H. Hou, Q. Li, M.J. Graham, A. Greiner, D.H. Reneker, F.W. Harris, "Assembly of Well-Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes in Confined Polyacrylonitrile Environments: Electrospun Composite Nanofiber Sheets," *Journal of the American Chemical Society*, 126, 15754-15761 (2004).

<sup>61</sup> M.V. Jose, B.W. Steinert, V. Thomas, D.R. Dean, A.M. Abdalla, G. Price, G.M. Janowski, "Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers," *Polymer*, 48, 1096-1104 (2007).

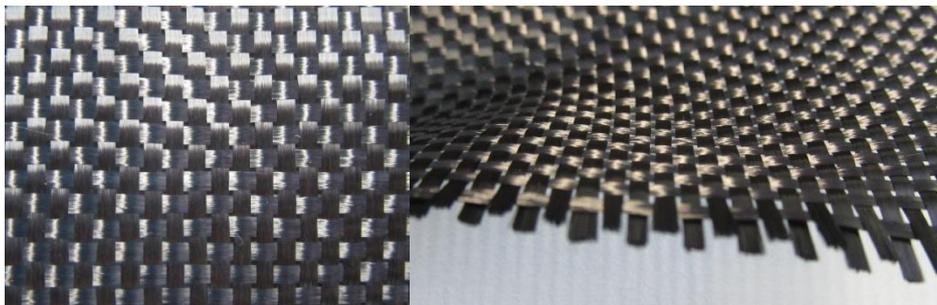
nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en las propiedades mecánicas y funcionales de un laminado de fibra de carbono obtenido por infusión.

## **5.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.2.1. Materiales**

Para la fabricación de los velos se han seleccionado dos tipos de poliamida 6, con diferentes propiedades mecánicas, Ultramid® B24 N 03 suministrada por BASF y Badamid B70 de BADA. Para disolver la granza de PA6, se ha utilizado una mezcla de ácido fórmico y ácido acético, suministrados por Panreac. Para la fabricación de los velos modificados con nanopartículas se han utilizado NPs de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) suministradas por la empresa Evonik bajo el nombre comercial de AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25. Estas nanopartículas tienen un tamaño de partícula primaria de 21 nm y un área superficial específica (BET) de, aproximadamente, 50 m<sup>2</sup>/g. Debido a la formación de agregados y aglomerados entre ellas, la densidad es de, aproximadamente, 130 g/cm<sup>3</sup>. Tienen una estructura predominante de anatasa, siendo la relación en peso de anatasa/rutilo 80/20, aproximadamente.

Para la preparación de los materiales compuestos se ha seleccionado un tejido de fibra de carbono constituido por fibras HT3k de SP Systems (Figura 5.1), es un tejido bidireccional 90° con un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup>. Como matriz se ha utilizado una resina epoxi bifuncional de glicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) conocida comercialmente como Epikote 828 y suministrada por Momentive. Sus principales características se muestran en la Tabla 5.1 Es importante señalar que la resina utilizada en este capítulo tiene una estructura química similar a la resina empleada en anteriores capítulos para asegurar una composición similar de los productos resultantes.



**Figura 5.1. Fotografía del tejido de la fibra de carbono.**

Tabla 5.1. Características de la resina epoxi Epikote 828.

Características	Resina Epikote 828
Densidad a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,17±0,01
Equivalente epoxi (g/equiv)	186±4
Viscosidad a 25 °C (mPa.s)	10.000±2.000

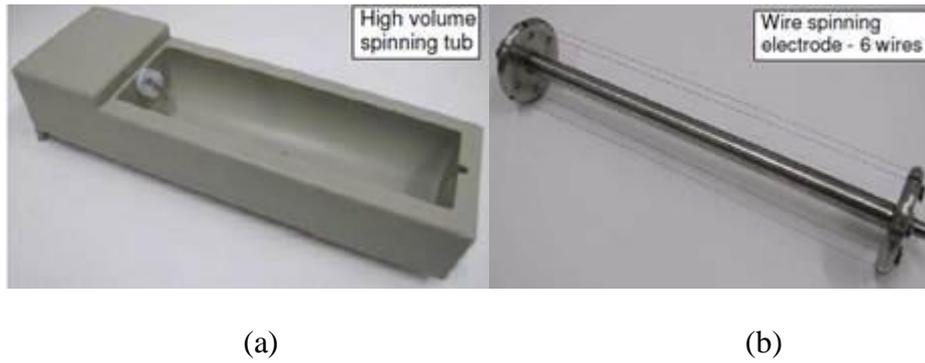
Como endurecedor, al igual que en los capítulos 3 y 4, se ha utilizado, 4,4 diaminodifenilmetano (DDM), suministrado por Alfa Aesar. El DDM se presenta en forma de grana de color amarillo y es pulverizado antes de usarlo para facilitar el posterior mezclado con la resina. Posee una temperatura de fusión cercana a los 90 °C y una masa molecular de 198,3 g/mol. Considerando que los cuatro hidrógenos de su estructura presentan igual reactividad, su peso equivalente amina es de 49,5 g/equiv.

## 5.2.2. Preparación de muestras

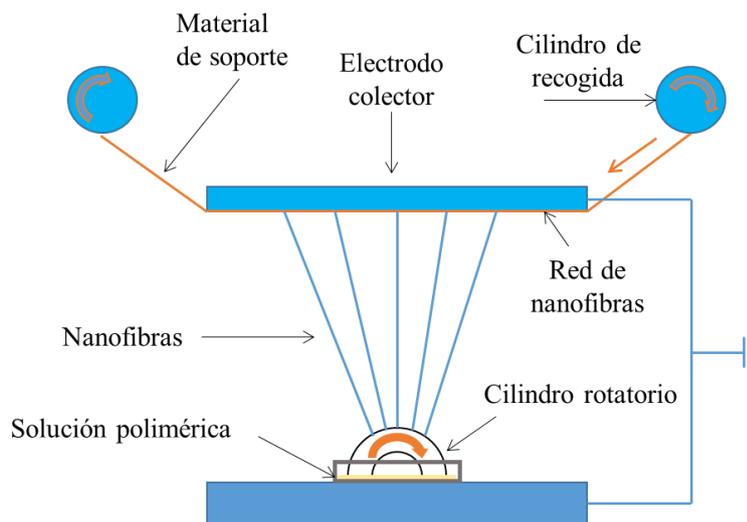
### 5.2.2.1. *Preparación de los velos de PA6*

La fabricación de los velos con los dos tipos de poliamida 6 se ha llevado a cabo por la división de Industria y Transporte de Tecnalia en el marco del Proyecto Actimat, Elkartek 2015-2016 KK2015-00094 y Elkartek 2016/2017 KK2016/00097, financiado por el Gobierno Vasco. Para ello, se ha empleado una disolución de PA6 al 12 % en peso en una mezcla de ácido acético y ácido fórmico en una relación 2/1 en peso. La mezcla se agita a 80 °C hasta conseguir una disolución homogénea.

Las disoluciones se electrohilan en una maquina multijet de la empresa Elmarco con una cubeta de gran volumen, la cual permite obtener velos de nanofibra de varios metros de longitud. La disolución se vierte en una cubeta en la que se introduce un electrodo cilíndrico, (Figura 5.2 (a)), el cual está constituido por un eje con seis cables (Figura 5.2 (b)) que al girar se irán sumergiendo en la propia disolución y de los que saldrán miles de jets que se depositarán en forma de nanofibras en un sustrato dieléctrico. El esquema del proceso se muestra en la Figura 5.3.

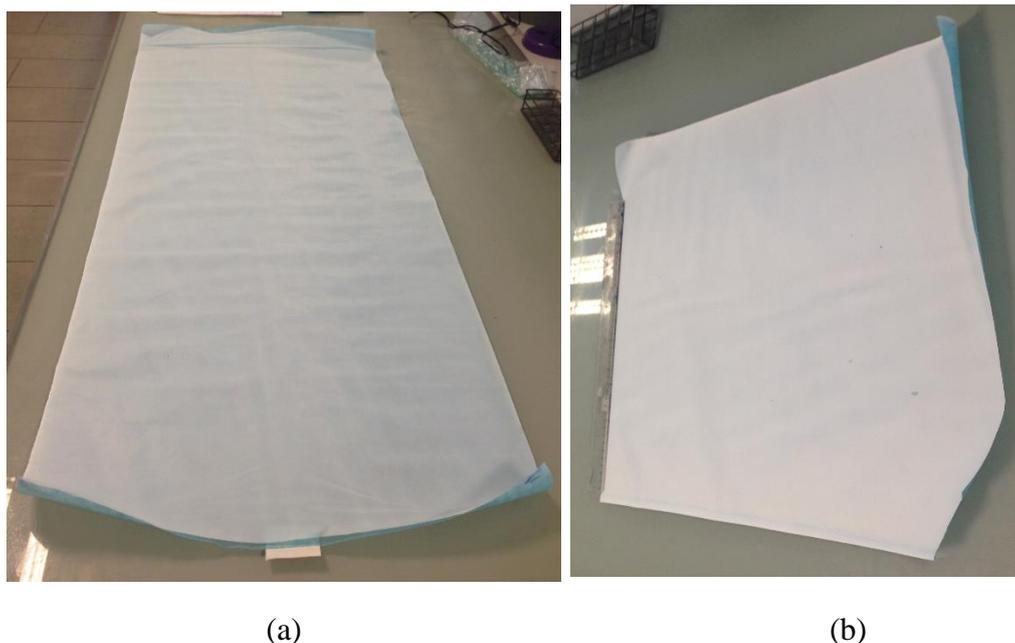


**Figura 5.2. (a) Cubeta de electrospinning y (b) electrodo cilíndrico.**



**Figura 5.3. Esquema del proceso de electrospinning de superficie líquida libre empleado en el equipo Nanospider®.**

El sustrato dieléctrico sobre el que se han depositado las nanofibras es un sustrato de polipropileno de color azul con un tratamiento antiestático. Las condiciones óptimas de electrohilado se han conseguido con una distancia entre sustrato y colector de 170 mm, una tensión aplicada de 75 kV y una velocidad de giro de 6,7 rpm. Con estas condiciones se han obtenido velos de nanofibras sin defectos. El tiempo de electrohilado ha sido de 60 minutos con lo que se han obtenido velos con tres capas de deposición de nanofibras en cada caso, que constituyen un único velo. En la Figura 5.4, se presentan unas muestras de los velos obtenidos de PA6 Ultramid y PA6 Badamid.



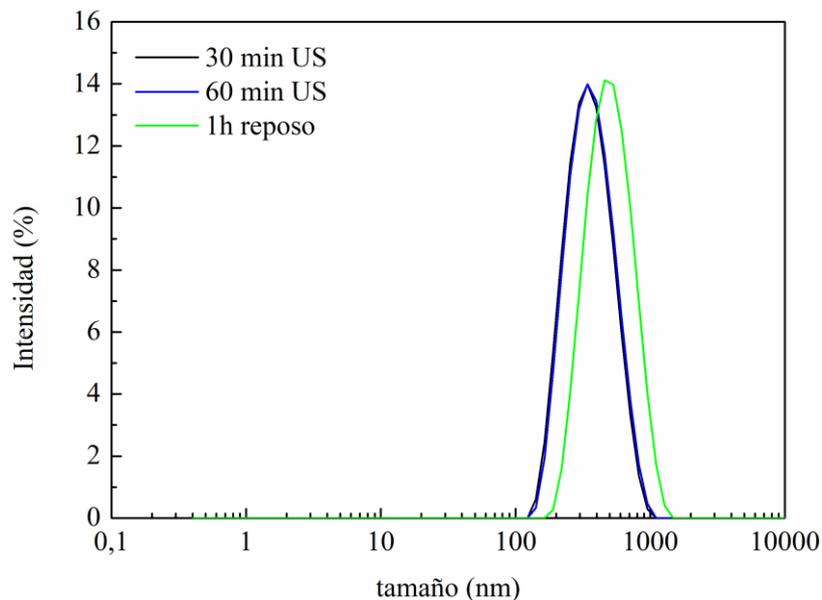
**Figura 5.4. Velos obtenidos mediante electrospinning de PA6: (a) Ultramid y (b) Badamid.**

#### 5.2.2.2. Preparación de los velos de PA6 modificados con $TiO_2$

Al igual que en el caso anterior, los velos han sido fabricados por la división de Industria y Transporte de Tecnalía.

Para la fabricación de los velos modificados con  $TiO_2$  se han añadido las nanopartículas a la disolución de PA6 descrita anteriormente obteniendo un sistema con un 25 % en peso de nanopartículas respecto a la PA6. La estabilización de las nanopartículas requiere de la adición de surfactantes los cuales las recubrirán para que éstas no decanten. En este estudio se ha explorado el uso de dos tipos de surfactantes, polietilenglicol (PEG) y dodecil sulfato de Sodio (SDS) en una relación 1:1 en peso respecto a las nanopartículas. Ambos surfactantes se disuelven completamente en la mezcla de disolventes de la dispersión. Los sistemas preparados con ambos surfactantes se han agitado mecánicamente durante 30 min y, a continuación, se han sonicado diferentes tiempos en un equipo de US Sonics serie VCX con una potencia de 750 W a una amplitud del 30 % determinándose la estabilidad de la dispersión mediante la técnica de difusión de luz (DLS). Para ello, se ha utilizado un equipo DLS Zsizer nano de la casa Malvern, tomándose muestras a diferentes tiempos de sonicación, 30, 60 min, y tras 1 h en reposo. Para el análisis se ha realizado una dilución de las muestras ya que

son demasiado concentradas. En la Figura 5.5 y la Figura 5.6 se muestran las curvas DLS obtenidas para ambos surfactantes a los diferentes tiempos de sonicación. Para cada análisis se han realizado 3 medidas y el valor de tamaño de partícula se ha tomado como una media de los tres (Tabla 5.2 y Tabla 5.3). Utilizando SDS se observa que los valores medios de los aglomerados son similares tras 30 o 60 min de ultrasonidos. Tras 1 hora de reposo de las nanopartículas tras el proceso de US se observa una pequeña agregación que no es significativa ya que no aparecen grandes aglomerados por encima de la micra y la mayor parte de las nanopartículas se encuentra en el mismo rango de distribución de tamaños. Se puede, por tanto, considerar que la dispersión es estable durante el proceso de electrospinning, que tiene una duración inferior a 1 h.



**Figura 5.5.** Distribución de tamaño obtenido por DLS para la dispersión con SDS.

**Tabla 5.2.** Valores de tamaño medio de partículas obtenidos por DLS para la dispersión con SDS

<b>Dispersión</b>	<b>Tamaño medio (nm)</b>
30 min US	322,4
60 min US	332,7
60 min US+1 h decantación	358,2

En el caso del PEG se observa que es necesario un proceso de US de 1 h para reducir al máximo el tamaño de aglomerado. Además, se observa una mayor agregación de las

nanopartículas 1 hora después del proceso de US. Aparece un gran modo a tamaños superiores a la micra, por lo que se puede considerar que la dispersión no sería estable durante el proceso de electrospinning y se descartándose el uso de este surfactante.

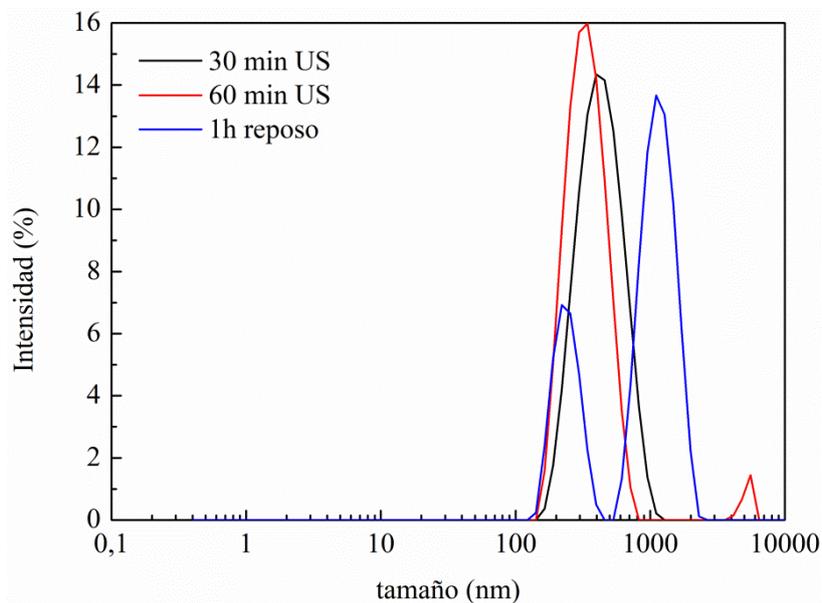


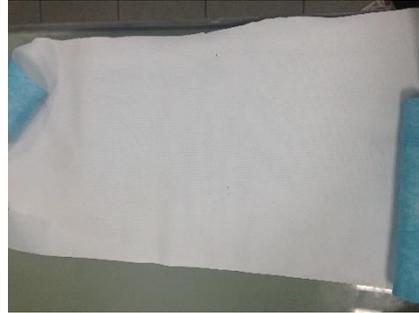
Figura 5.6. Distribución de tamaño obtenido por DLS para la dispersión con PEG.

Tabla 5.3. Valores de tamaño medio de partículas obtenidos por DLS para la dispersión con PEG

Dispersión	Tamaño medio (nm)
30 min US	379,4
60 min US	339,3
60 min US+1 h decantación	734,5

Como consecuencia de este estudio de estabilidad, se ha seleccionado aplicar 30 min de US empleando el SDS como surfactante para la preparación de la dispersión de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en los precursores de los filtros.

Una vez preparada la dispersión, se sigue el mismo proceso de electrohilado descrito para el caso de las nanofibras de PA6 sin modificar. La disolución se electrohiló con los mismos parámetros de electrohilado que para las disoluciones sin nanopartículas. En la Figura 5.7 se muestra el velo obtenido de nanofibras de PA6 con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , el cual tiene un aspecto similar a los velos no modificados.



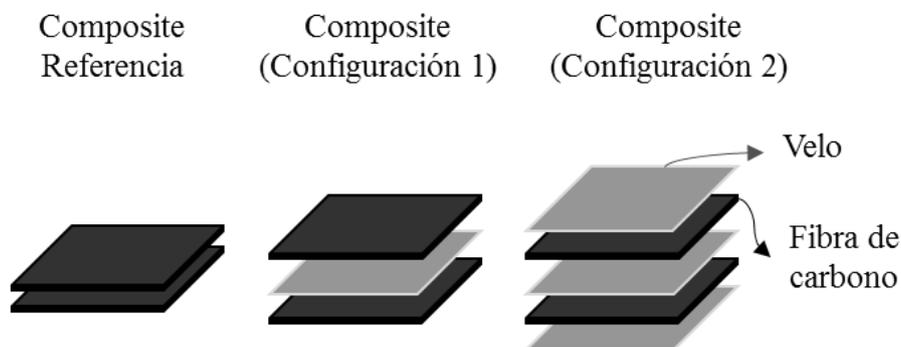
**Figura 5.7. Velo obtenido mediante electrospinning de PA6 Ultramid modificado con 25% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.**

### 5.2.2.3. Preparación de los composites

Para estudiar el efecto de los velos de nanofibras en las propiedades mecánicas y funcionales de los composites se han preparado diferentes composites conceptuales donde se han integrado velos para su posterior caracterización. Así, se han preparado probetas de referencia de material compuesto, utilizando dos capas de tejido de fibra de carbono y el sistema termoestable Epikote 828-DDM como matriz. De igual manera se han preparado composites incorporando los velos obtenidos mediante electrospinning siguiendo dos configuraciones; tal como se muestra en la Figura 5.8.

- Configuración 1: Incorporación en la región interlaminar entre las dos capas de tejido de fibra de carbono.
- Configuración 2: incorporación en la región interlaminar y en las caras exteriores.

Todos los sistemas han sido sometidos a un proceso de curado de 4 h a 90 °C, garantizando que los velos no funden durante el curado.



**Figura 5.8. Configuraciones de los composites preparados.**

Para la preparación de los composites se ha empleado la técnica de infusión a vacío descrita en detalle en el capítulo 2 de técnicas experimentales, en la sección 2.2.1. Como se muestra en la Figura 5.9, el proceso consiste en succionar la resina catalizada de un recipiente externo e introducirla en el molde sellado con una bolsa de vacío, al mismo tiempo que se extrae el aire. La succión es creada por una bomba de vacío cuya función es disminuir la presión en el molde para una buena compactación de las capas de fibra que se irán impregnando de resina. La baja presión creada por la bomba en la bolsa provoca la succión de la resina por un lado y la extracción del aire por el otro, sustituyendo así el aire por resina.

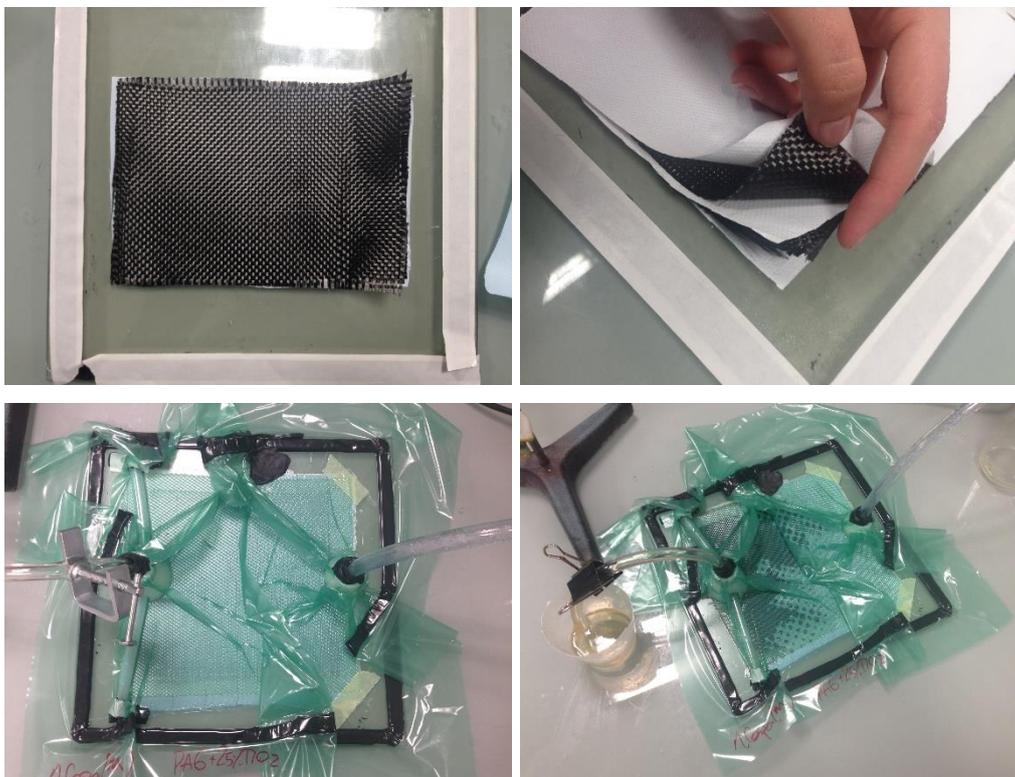


Figura 5.9. Proceso de preparación de los materiales compuestos mediante infusión.

### 5.2.3. Técnicas de caracterización

Tanto los velos como los composites preparados se han caracterizado utilizando diferentes técnicas físico-químicas:

### 5.2.3.1. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se ha utilizado para la caracterización de los velos preparados en este capítulo. Los espectros se han obtenido utilizando un equipo FT/IR-4700 de Jasco acoplado con un accesorio de reflexión total atenuada PIKE GladiATR. El rango de medida ha sido de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se ha utilizado para caracterizar tanto los velos como los composites. Los ensayos se han realizado en un equipo DSC1 de Mettler-Toledo empleando atmósfera de  $\text{N}_2$ . Para la caracterización de los velos el rango de ensayo ha sido de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , realizándose una rampa de calentamiento, enfriamiento y un segundo calentamiento, todas ellas a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . En el caso de los composites, el rango de ensayo ha sido de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $320\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El grado de cristalinidad, de los velos y de las granzas de polímero de partida empleadas, se ha determinado de acuerdo a la Ecuación 5.1:

$$\text{Cristalinidad } (\%X_C) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

donde  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión determinada por DSC y  $\Delta H_f^0$  es la entalpía de fusión correspondiente a una PA6 100 % cristalina obtenida de datos bibliográficos<sup>62</sup>.

### 5.2.3.3. Termogravimetría (TGA)

Se ha empleado un analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA instruments. Los análisis se han llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ ml}/\text{min}$ ).

---

<sup>62</sup> A. Xenopoulos, B. Wunderlich, "Thermodynamic properties of liquid and semicrystalline linear aliphatic polyamides Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics," 28, 2271 (1990).

#### 5.2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT equipado con una columna Gemini, un sistema de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy) y un sistema de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD, Electron backscatter diffraction) de OXFORD INCA Synergy<sup>63</sup>. En general, para el análisis de las muestras se ha empleado un voltaje de 2 kV con una apertura de 30  $\mu\text{m}$ . El análisis por SEM ha aportado datos sobre la morfología y tamaño de las fibras que constituyen los velos y sobre la morfología de las placas de composites de fibra de carbono con los velos intercalados.

#### 5.2.3.5. Análisis dinámico-mecánico (DMTA)

Los análisis de DMTA se han realizado sobre las muestras de composite preparadas intercalando los velos de PA6. Se ha utilizado un equipo Polymer Laboratories Mark II DMTA. Se han utilizado muestras rectangulares de 10 mm x 35 mm cortadas directamente de la placa de composite, de espesor entre 0,6-0,7 mm. Se han ensayado en un rango de temperatura desde -50 °C hasta 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min empleando tres frecuencias diferentes, 1, 3 y 10 Hz y con una amplitud de 64  $\mu\text{m}$ .

#### 5.2.3.6. Ensayos de Flexión

Se han realizado ensayos de flexión en tres puntos, donde la probeta objeto de estudio está soportada libremente sobre dos rodillos inferiores, y se le aplica la carga mediante un rodillo superior. La célula de carga empleada ha sido de 1 kN. Se han ensayado 5 probetas por cada uno de los diferentes composites preparados, con unas dimensiones de 20 mm x 60 mm y un espesor en el rango entre 0,6 y 0,7 mm. El espesor se ha medido para cada probeta con un calibre Mitutoyo modelo CD-15CPX.

Para el ensayo, se han utilizado rodillos superiores e inferiores con un diámetro de 10 mm, con una distancia entre apoyos de 40 mm y una velocidad de cruceta de 5 mm/min.

---

<sup>63</sup> Instruction manual of Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT electronic microscopy. Carl zeissSMT-Nano Technology division.

#### 5.2.3.7. Fractura Modo I

Se ha realizado el ensayo de tenacidad a la fractura según la norma aeronáutica AITM 1.0005. La norma seguida requiere de la preparación de composites con 14 capas de fibra de carbono donde se ha intercalado un velo en la línea media. Las probetas requieren de una grieta inicial que se ha creado artificialmente, incorporando una capa de teflón en el plano medio del laminado.

Se ha utilizado una máquina universal de ensayos INSTRON serie 5500 con registro continuo de carga y desplazamiento de bastidor. Los ensayos son a condiciones de humedad y temperatura ambiente.

El tipo de probeta utilizada es el de doble viga en voladizo, DCB (*double cantilever beam*) con unas dimensiones de 250 x 25 mm, una grieta generada en el extremo de las probetas de 25 mm. La velocidad de bastidor de 10 mm/min. El ensayo se para, según lo indicado en la norma, cuando la grieta ha propagado hasta un valor de 100 mm. El desplazamiento relativo de las superficies de fractura es normal a las paredes de la fisura. Es evidente que este modo de fractura se debe a tensiones de tracción. La probeta se carga observando el crecimiento de grieta, y registrando un gráfico de carga P (N) frente al desplazamiento de la cruceta  $\delta$  (mm). La geometría del ensayo se muestra en el capítulo 2 de técnicas experimentales, en la sección 2.1.11.1.

#### 5.2.3.8. Fractura modo II

Se ha realizado el ensayo de tenacidad a la fractura según la norma aeronáutica AITM 1.0005. Según la norma seguida se utilizan las mismas muestras utilizadas para los ensayos de fractura en Modo I. Se ha utilizado una máquina universal de ensayos INSTRON serie 5500 con registro continuo de carga y desplazamiento de bastidor. Los ensayos son a condiciones de humedad y temperatura ambiente.

Para la determinación de un valor cuantitativo de la energía de fractura de la interfase, se registran la carga y el desplazamiento durante la prueba. La energía de tenacidad a la fractura de la interfaz ( $G_{IIC}$ ) se calcula utilizando la carga máxima y el desplazamiento observado. La geometría del ensayo se muestra en el capítulo 2 de técnicas experimentales, en la sección 2.1.11.2.

#### 5.2.3.9. Comportamiento frente al fuego

Se ha empleado un cono calorimétrico para la realización de los ensayos de comportamiento frente al fuego de los composites. El ensayo se ha realizado bajo la norma ISO 5660-1:2015. Antes de la realización de los ensayos, las muestras se han acondicionado a temperatura de  $23\pm 2$  °C, y humedad relativa de  $50\pm 5$  % hasta alcanzar una masa constante que no difiera en más de 0,1 g. Las medidas se realizaron con un flujo de calor de  $20 \text{ kW/m}^2$  y se colocaron a la misma distancia de la resistencia del cono (25 mm) con una orientación horizontal.

#### 5.2.3.10. Caracterización biológica

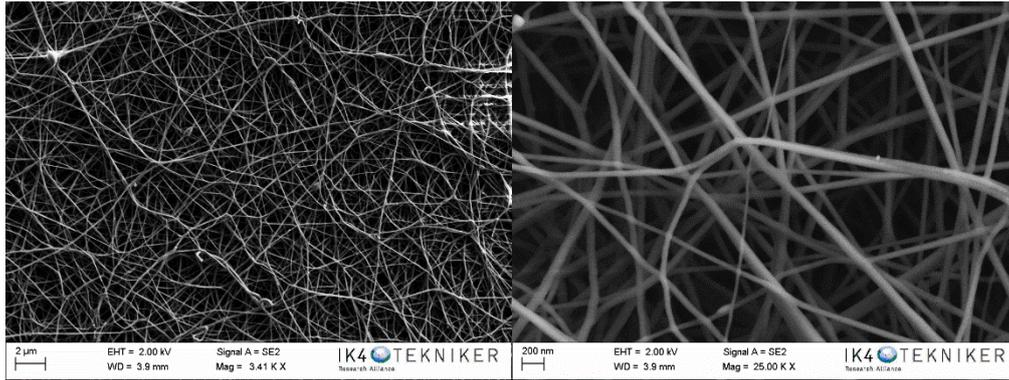
En la caracterización biológica, se han utilizado kits Microinstant ® CCA Coliforms Chromogenic Agar (ISO) para ver la capacidad que poseen los materiales de eliminar bacterias inoculadas artificialmente. Este es un medio selectivo y diferencial para la detección de coliformes totales y E. coli en muestras de aguas por el método de membrana filtrante. La muestra de agua se filtra a través de una membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, validada de acuerdo a la norma ISO 7704:1985, y la membrana se deposita boca arriba sobre una placa conteniendo el medio ACC, procurando que no se formen burbujas ni arrugas. Se incubó la placa con la membrana durante 18-24 horas a  $36\pm 2$  °C.

### 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

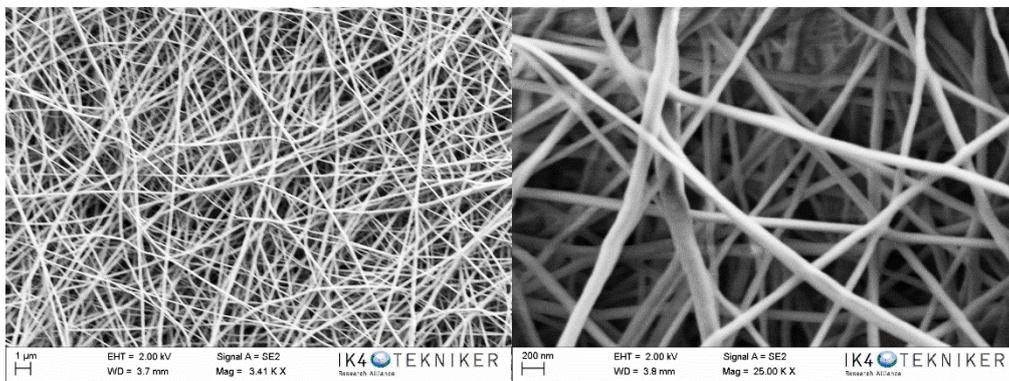
#### 5.3.1. Caracterización de los velos de PA6

##### 5.3.1.1. Caracterización de los velos de PA6 no funcionalizados

La caracterización morfológica de los velos de PA6 Ultramid y Badamid, se ha llevado a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM), (Figura 5.10). Ambos velos muestran nanofibras sin defectos como aparición de cuentas. El diámetro de las nanofibras varía ligeramente en función del tipo de poliamida teniendo diámetros comprendidos entre 60-100 nm para la PA6 Ultramid (Figura 5.10 (a)) y entre 60-130 nm para la PA6 Badamid (Figura 5.10 (b)).



(a)



(b)

**Figura 5.10. Micrografías SEM de velos de nanofibras de PA6: (a) Ultramid y (b) Badamid.**

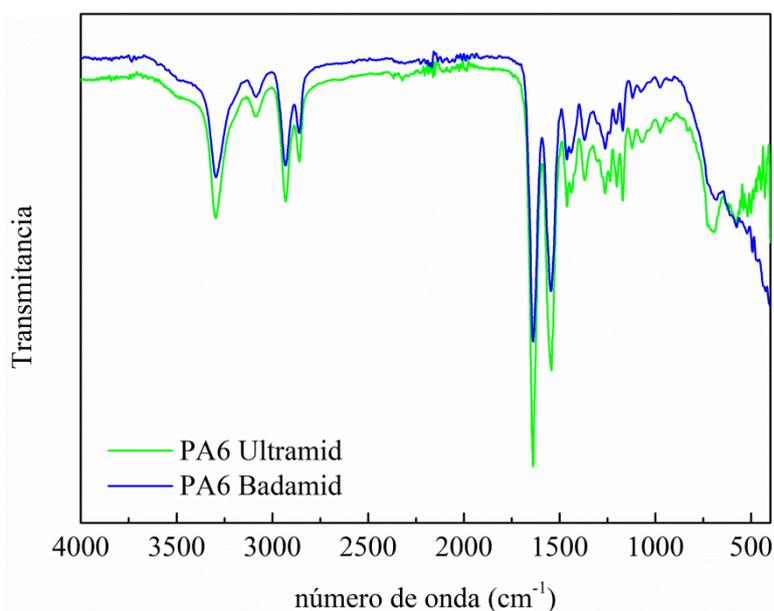
Los gramajes de los velos electrohilados han sido determinados por pesada. En la Tabla 5.4 se resumen los valores obtenidos de gramaje y diámetro de fibras de los velos. La diferencia de gramajes entre los velos obtenidos con ambas poliamidas está relacionada con el diámetro de las nanofibras. En este caso, los diámetros de las fibras obtenidas tanto con Ultramid como con Badamid son similares aunque son un poco mayores en el caso de la PA6 Badamid, por lo que el gramaje obtenido es ligeramente mayor en este caso. La red de nanofibras también parece ser ligeramente más tupida en el caso de la PA6 Badamid.

**Tabla 5.4. Diámetro y gramaje de las nanofibras de PA6.**

Sistema	Diámetro de fibra (nm)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )
PA6 Ultramid	60-100	1,94
PA6 Badamid	60-130	2,23

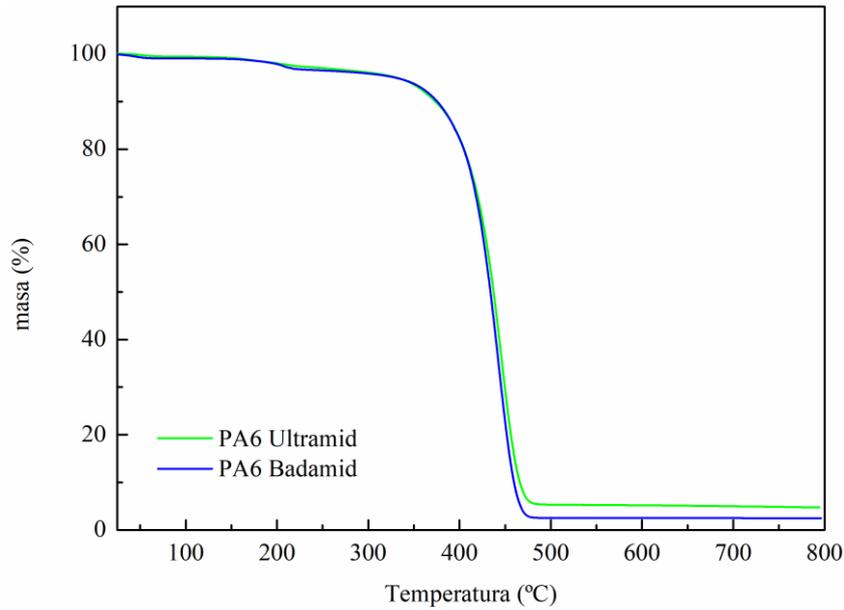
Tras la caracterización morfológica de los velos, se ha realizado una caracterización térmica y físico-química tanto de los velos fabricados por electrospinning, como de ambas granzas de PA6 empleadas para obtenerlos.

Se han caracterizado los velos de PA6 por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (Figura 5.11). En ambos espectros se observan las bandas de absorción típicas de una poliamida: una banda a  $3330\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-H, una banda a  $1680\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo, banda a  $1550\text{ cm}^{-1}$  de la deformación del enlace N-H, banda a  $1270\text{ cm}^{-1}$  de la tensión del enlace C-N y la banda a  $620\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación del enlace C-N.



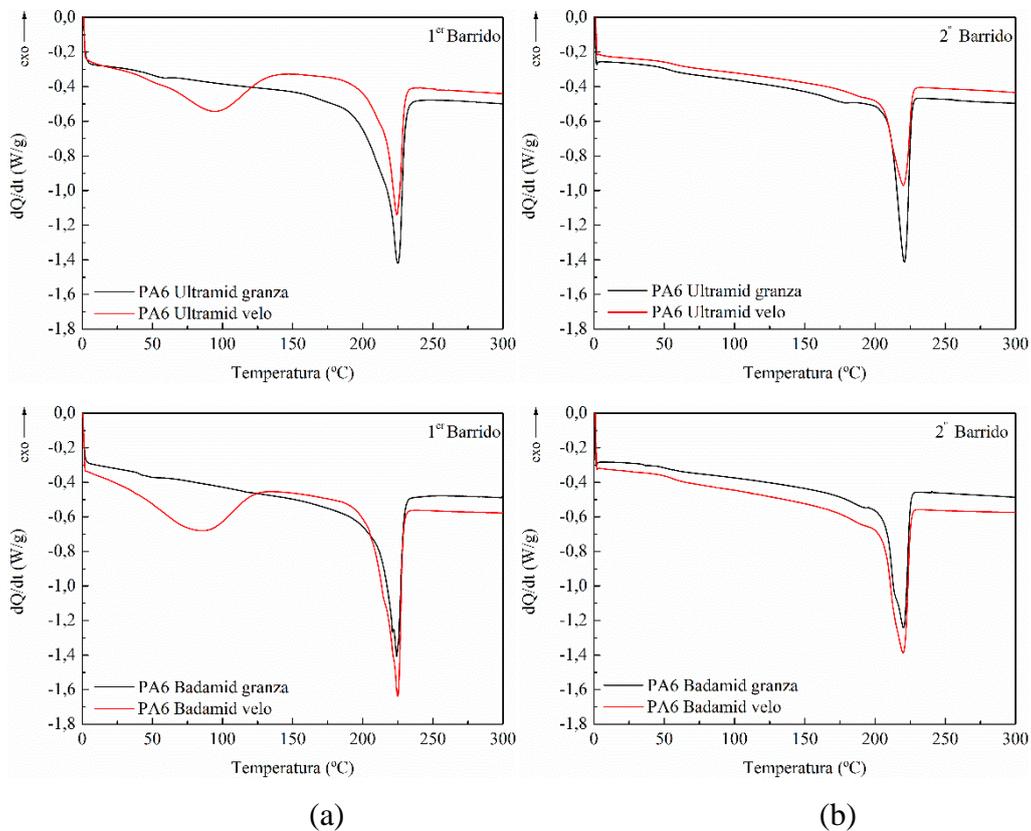
**Figura 5.11. Espectros FTIR de los velos de PA6 Ultramid y Badamid.**

Además, se han realizado ensayos termogravimétricos de los velos en atmósfera de nitrógeno (Figura 5.12). Se puede observar que tanto el velo Ultramid como el Badamid presentan una pérdida de masa significativa a temperaturas próximas a los  $400\text{ °C}$ , correspondiente a la degradación de la estructura carbonosa de la PA6. Tras el análisis queda un 5 % de residuo que se corresponde a la presencia de material carbonoso que no puede disociarse en fragmentos volátiles menores y se mantiene a temperaturas elevadas. El análisis termogravimétrico permite confirmar que las nanofibras no presentan exceso de disolvente.



**Figura 5.12. Termogramas TGA de los velos de PA6 Ultramid y Badamid**

En la Figura 5.13 se muestran los termogramas obtenidos en el DSC para cada uno de los velos y sus correspondientes granzas, durante el primer y segundo barrido.



**Figura 5.13. Termograma dinámico y termograma dinámico subsecuente para el velo y la granza de (a) PA6 Ultramid y (b) PA6 Badamid.**

El análisis térmico ha permitido determinar la temperatura y entalpía de fusión y en consecuencia, realizar el cálculo del porcentaje de cristalinidad de cada uno de los materiales. En la Tabla 5.5 se muestran las temperaturas de fusión de las granzas y los velos de PA6 Ultramid y Badamid, así como las entalpías de fusión y los porcentajes de cristalinidad calculados para cada material, obtenidos en el primer y segundo calentamiento, según la Ecuación 5.1.

**Tabla 5.5. Temperaturas de fusión y porcentajes de cristalinidad en el primer y segundo ciclo de calentamiento.**

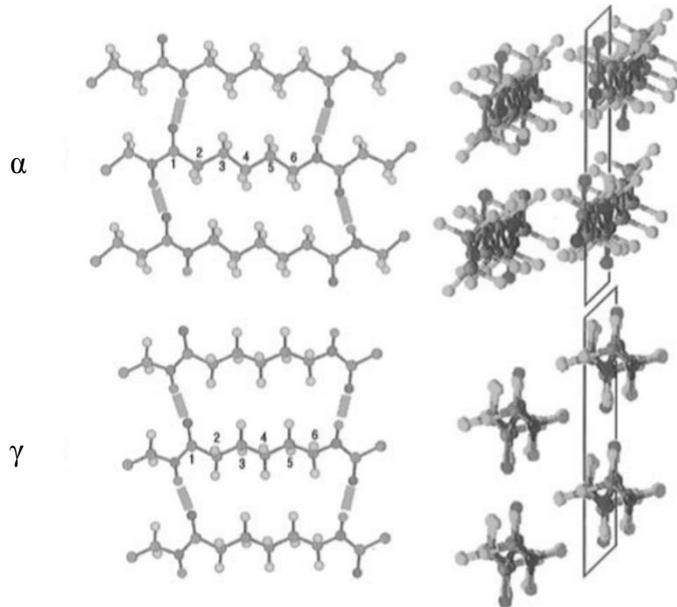
Material	1 <sup>er</sup> calentamiento			2 <sup>o</sup> calentamiento		
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
Granza Ultramid	225,1	107,1	46,5	221,0	59,1	25,6
Velo Ultramid	224,3	61,2	26,6	220,0	56,1	24,4
Granza Badamid	224,1	95,4	41,5	220,3	76,6	33,3
Velo Badamid	225,0	87,8	38,2	219,9	81,4	35,4

En los termogramas correspondientes al primer calentamiento, tanto en los velos como en las granzas se observa un pico de gran intensidad correspondiente a la fusión de la PA6 centrado a temperaturas cercanas a 225 °C con un ligero hombro o ensanchamiento a temperaturas menores. Esto nos indica la presencia de una mayor proporción de PA6 en forma alfa ( $\alpha$ ) y un ligero contenido de forma gamma ( $\gamma$ ), cuyas temperaturas de fusión aparecen, aproximadamente, a 220 °C y 210 °C, respectivamente.

La poliamida 6 cristaliza en tres tipos posibles de estructura:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La estructura  $\alpha$  estable (monoclínica) se organiza en cadenas planas en zig-zag (láminas unidas por puentes de H), mientras que la estructura metaestable, pseudo-hexagonal  $\gamma$  se organiza en una cadena retorcida (no colineal y con longitudes de enlace H más largas)<sup>64</sup>. En la Figura 5.14 se muestran las estructuras cristalinas de la PA6 en las formas  $\alpha$  y  $\gamma$ . La menos conocida estructura mesomórfica  $\beta$  se considera un estado intermedio entre los dos primeros<sup>65,66</sup>.

<sup>64</sup> H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, "Crystal structure of the  $\gamma$ -form of nylon 6," *Journal of Polymer Science Part A*, 3, 317–326 (1965).

<sup>65</sup> A. Xenopoulos, E.S. Clark, *Nylon Plastics Handbook*, 108–137, ed. M.I. Kochan, Hanser Publishers, Munich (1995).



**Figura 5.15. Estructura cristalina de la PA6 en las formas  $\alpha$  y  $\gamma$ .**

La entalpía de fusión es mayor en el caso del polímero en granza, lo que indica que se ha conseguido un grado de cristalinidad menor en los velos que en el producto de partida. En el caso de los velos de PA6 Ultramid la cristalinidad disminuye significativamente desde 46,5 % a 26,6 %, mientras que para los velos obtenidos a partir de PA6 Badamid, la cristalinidad apenas disminuye, pasando del 41,5 % a 38,2 %.

En los termogramas correspondientes al segundo calentamiento se observa que las temperaturas de fusión de los velos y sus respectivas granzas son también muy similares entre ellos, aunque dichas temperaturas son menores a las obtenidas en el primer calentamiento. Esta reducción puede deberse a efectos morfológicos, ya que en el proceso de cristalización ocurrido tras el primer calentamiento se pueden haber formado cristales de menor calidad. En este segundo calentamiento, las entalpías obtenidas para las granzas y para los velos son similares obteniéndose grados de cristalinidad del orden de 25 % en el caso de PA6 Ultramid y del 34 % en el caso de PA6 Badamid. Estos valores confirman el mayor grado de cristalinidad de los velos obtenidos a partir de PA6 Badamid. Se evidencia que la elevada cristalinidad de la granza de PA6 Ultramid observada en el primer barrido, es debida a la historia térmica de la granza y por eso, podría no transferirse esta característica a los velos obtenidos a partir de ella.

---

<sup>66</sup> A. Yebra-Rodríguez, P. Alvarez-Lloret, A.B. Rodríguez-Navarro, J.D. Martín-Ramos, C. Cardell, "Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites," *Materials Letters*, 63, 1159–1161 (2009).

Además, los termogramas correspondientes al primer barrido de los velos electrohilados muestran un proceso térmico en el rango de temperaturas entre 30-125 °C, que en el caso de las granzas no ocurre. Debido al efecto de enmascaramiento de este pico, no se observa la T<sub>g</sub> de la PA6 que, normalmente, aparece en el intervalo de 45-65 °C para estas muestras, y que sí se aprecia claramente en los termogramas para las granzas en el primer barrido y en el segundo barrido de ambos materiales.

Existe mucha controversia con respecto a la asignación de este proceso térmico a baja temperatura. Muchos autores lo relacionan con la evaporación del disolvente residual o agua atrapados dentro de nanofibras no tejidas<sup>67,68</sup>. Otros autores lo relacionan con el propio proceso de electrospinning<sup>69,70</sup>. En la TGA mostrada en la Figura 5.12 no se aprecia una pérdida significativa de masa a estas temperaturas por lo que se puede descartar la presencia de productos volátiles, como los disolventes del propio proceso de electrohilado. Por ello, parecería lógico que esta entalpía correspondiente a un proceso endotérmico se asignara con cristales muy pequeños formados en el proceso de electrohilado.

### 5.3.1.2. Caracterización de los velos de PA6 funcionalizados con 25 % de TiO<sub>2</sub>

Al igual que con los velos de PA6 Ultramid y Badamid, los velos modificados con 25 % TiO<sub>2</sub> han sido caracterizados utilizando las mismas técnicas instrumentales. En la Figura 5.16, se muestran las micrográficas SEM del velo de PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>. Se puede observar la presencia de agregados de nanopartículas depositados sobre las nanofibras de PA6.

Teniendo en cuenta que la concentración de NPs es muy elevada, se estima que la mayor parte de las NPs se encuentran en el interior de las nanofibras. Además, los

---

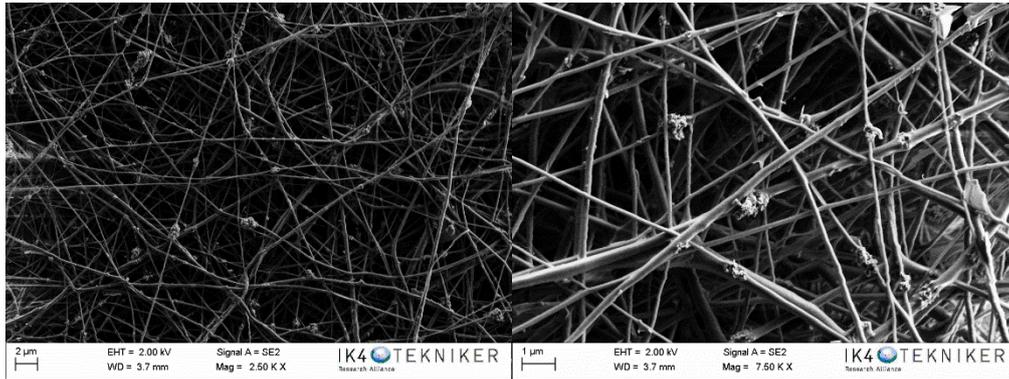
<sup>67</sup> E. Klata, K. Van de Velde, I. Krucińska, “DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 yarns and composites,” *Polymer Testing*, 22, 929–937 (2003).

<sup>68</sup> L.M. Guerrini, M.C. Branciforti, T. Canova, R. E. Suman Bretas, “Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers With Different Molecular Weights,” *Materials Research*, 12, 181-190 (2009).

<sup>69</sup> Effect of Low Molecular Additives on the Electrospinning of Nonwoven Materials from a Polyamide-6 Melt. *Polymer Science, Series A*, 58, 236–245 (2016).

<sup>70</sup> S. Sinha-Ray, M.W. Lee, S. Sinha-Ray, S. An, Behnam Pourdeyhimi, S.S. Yoon\*<sup>b</sup> and Alexander L. Yarin\* “Supersonic nanoblowing: a new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20–50 nm confinement,” *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 3491–3498 (2013).

diámetros de las nanofibras aumentan notablemente, desde 60-100 nm para el sistema no modificado hasta 110-260 nm para el modificado, y el gramaje del velo pasa de 1,9 g/m<sup>2</sup> para el sistema no modificado a 4,3 g/m<sup>2</sup> para el sistema modificado confirmando que la mayor concentración de nanopartículas se encuentra en el interior de las nanofibras (Tabla 5.6).

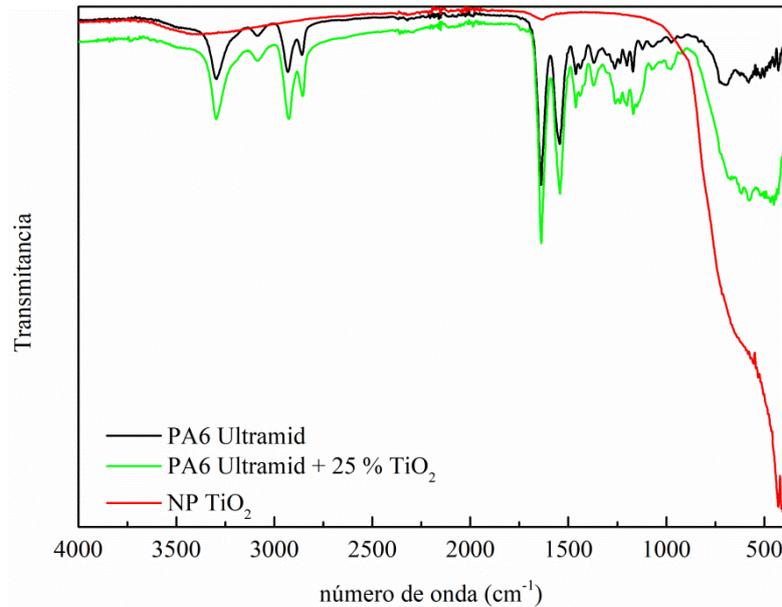


**Figura 5.16. Micrografías SEM de velos de nanofibras de PA6 Ultramid modificadas con un 25 % TiO<sub>2</sub>.**

**Tabla 5.6. Diámetro y gramaje de las nanofibras de PA6.**

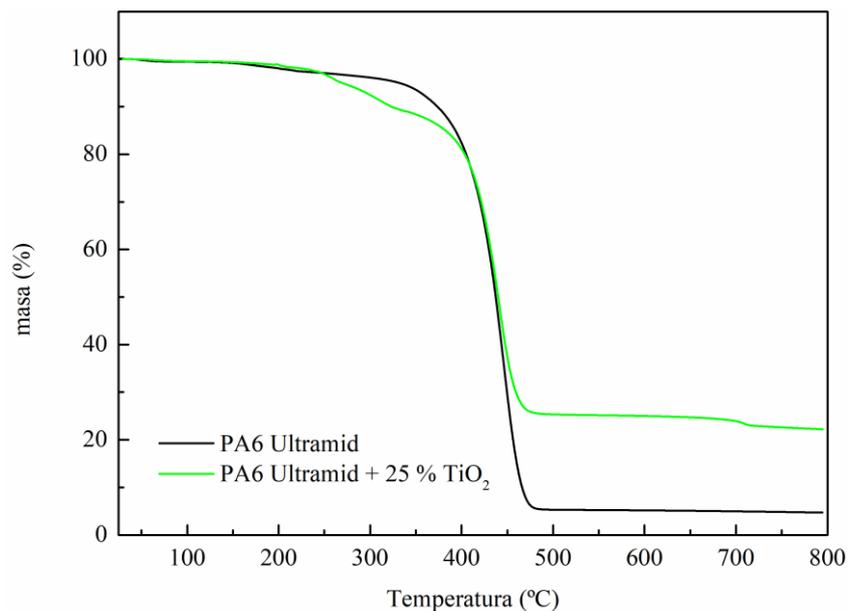
Muestra	Diámetro de fibra (nm)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )
PA6 Ultramid	60-100	1,94
PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	110-260	4,30

Se han caracterizado los velos de PA6 por Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier. En la Figura 5.11 se muestran los espectros FTIR de los velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>. En ambos espectros se observan las bandas de absorción típicas de una poliamida, comentadas en el apartado 5.3.1.1. En el espectro correspondiente al velo modificado se observa un aumento en la contribución de la banda centrada en 550 cm<sup>-1</sup>, que corresponde con los enlaces Ti-O.



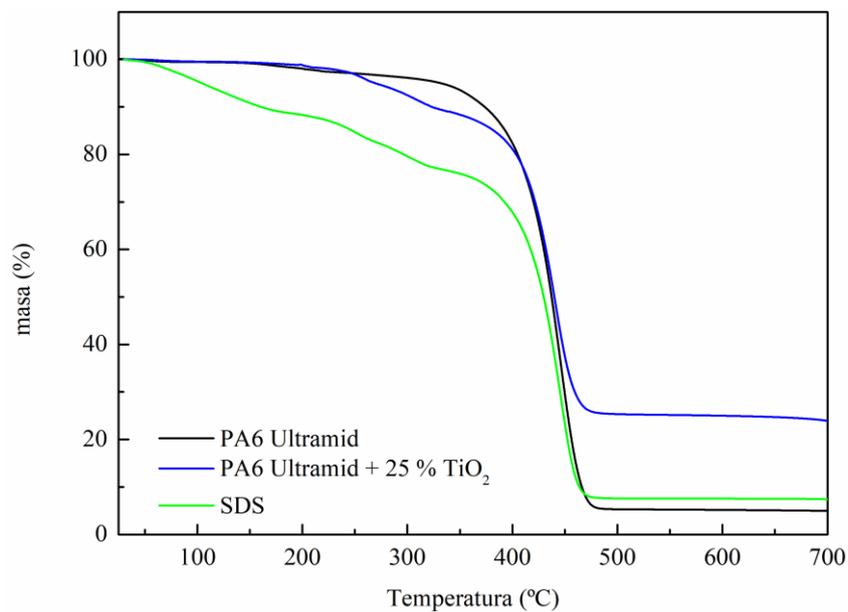
**Figura 5.17. Espectros FTIR de los velos de PA6 Ultramid y Ultramid modificado con un 25 %  $\text{TiO}_2$ .**

El análisis termogravimétrico de los velos de nanofibras de PA6 Ultramid y Ultramid modificado con 25 %  $\text{TiO}_2$  (Figura 5.18) en atmósfera de nitrógeno muestra que ambos velos presentan una pérdida de masa significativa a temperaturas próximas a los 400 °C correspondientes a la degradación de la estructura carbonosa. Sin embargo, el velo modificado con un 25 %  $\text{TiO}_2$  muestra una inesperada caída entre 250 y 400 °C, la cual podría deberse a la presencia del SDS empleado como surfactante en la estabilización de las nanopartículas en la solución precursora de los velos.

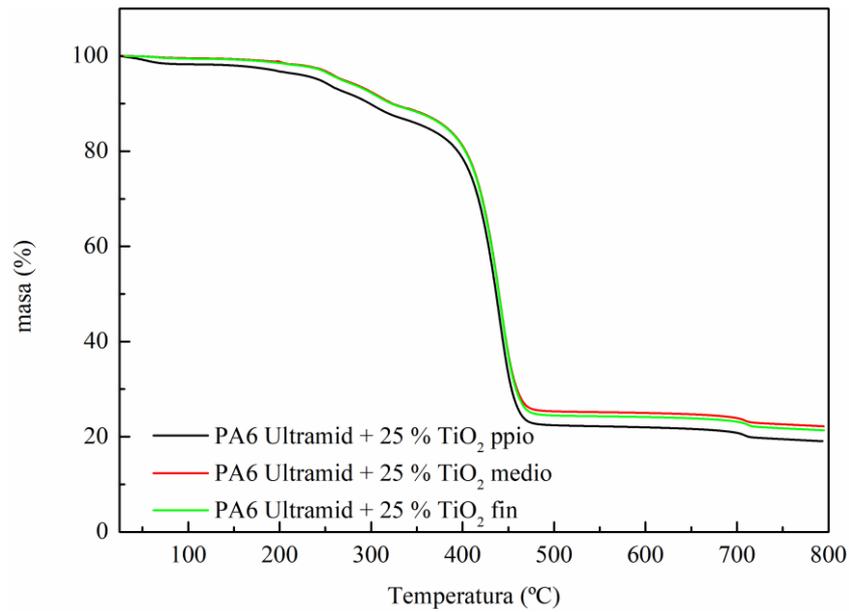


**Figura 5.18. Termogramavimetrías del velo de PA6 Ultramid y Ultramid modificado con 25 %  $\text{TiO}_2$ .**

Para comprobar este punto, en la Figura 5.19 se comparan los termogramas de los velos con el termograma del SDS, corroborando que el SDS presenta una pérdida de masa a la misma temperatura donde se observó ésta primera caída. El residuo tras el ensayo, para el velo modificado con nanopartículas, es de aproximadamente, 22-25 % en peso, es decir, próximo a la cantidad de nanopartículas incluida inicialmente en los velos, que era del 25 % en peso. El análisis de tres zonas distintas del velo (el comienzo, el final y una zona intermedia) nos muestra que la concentración de NPs es similar a lo largo del velo, por lo que el proceso de preparación es adecuado para conseguir velos homogéneos (Figura 5.20).

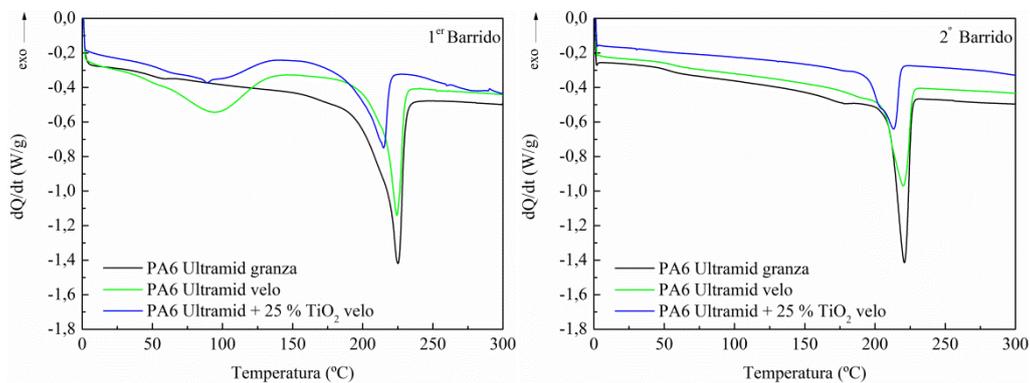


**Figura 5.19. Termogravimetrías del velo de PA6 Ultramid y Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>, SDS y PA6 Ultramid con SDS.**



**Figura 5.20.** Termogravimetrías del velo de PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub> en tres zonas diferentes.

Así mismo, se han caracterizado térmicamente los velos mediante calorimetría diferencial de barrido. En la Figura 5.21 se muestran los termogramas obtenidos por DSC en el primer y segundo calentamiento, de cada uno de los velos y sus correspondientes granzas. En la Tabla 5.7 se muestran las temperaturas de fusión de la granza y los velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>, así como las entalpías de fusión y los porcentajes de cristalinidad obtenidos en el primer y segundo calentamiento, calculados según la Ecuación 5.1.



**Figura 5.21.** Termograma dinámico y termograma dinámico posterior para la granza y el velo de PA6 Ultramid no modificado y modificado con un 25 % TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.7. Temperaturas de fusión y porcentajes de cristalinidad en el primer ciclo de calentamiento.**

Muestra	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
Granza Ultramid	225,1	107,1	46,5	221,0	59,0	25,6
Velo Ultramid	224,3	61,2	26,6	220,1	56,1	24,4
Velo Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	214,8	49,8	29,0	213,2	40,7	23,6

En los termogramas correspondientes al primer barrido se observa que la temperatura de fusión del velo modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>, en torno a 215 °C, es ligeramente menor a la de la granza y la del velo de PA6 Ultramid. Esta disminución de la temperatura de fusión de la poliamida aditivada es consecuencia de la presencia del TiO<sub>2</sub> que actúa como una impureza que conduce en cierta medida el calor facilitando la fusión de los cristales cercanos y, por tanto, disminuyendo la temperatura de fusión<sup>66,71</sup>.

Teniendo en cuenta que en el velo de PA6 modificado con un 25 % TiO<sub>2</sub> tenemos un 75 % de polímero, la entalpía de fusión es ligeramente superior en el caso del velo modificado respecto al velo no modificado, lo que indica que se ha conseguido un grado de cristalinidad mayor en el polímero<sup>71</sup>.

En los termogramas del segundo barrido correspondientes a los velos modificados y no modificado, solo se ven los procesos de fusión en torno a 220 °C habiendo desaparecido los picos que aparecían a temperaturas entre 30-125 °C en el primer barrido. Como en el caso anterior, en la TGA de la Figura 5.12 no se aprecia una pérdida de masa en este rango de temperaturas por lo que se puede descartar la presencia de productos volátiles como los disolventes del propio proceso de electrohilado. Así, esta relajación se podría asignar a la presencia de una nueva fase cristalina, como consecuencia del proceso de electrohilado.

<sup>71</sup> A. Yebra-Rodríguez, P. Alvarez-Lloret, C. Cardell, A.B. Rodríguez-Navarro, “Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites,” *Applied Clay Science* 43, 91–97 (2009)

### 5.3.2. Caracterización Composites

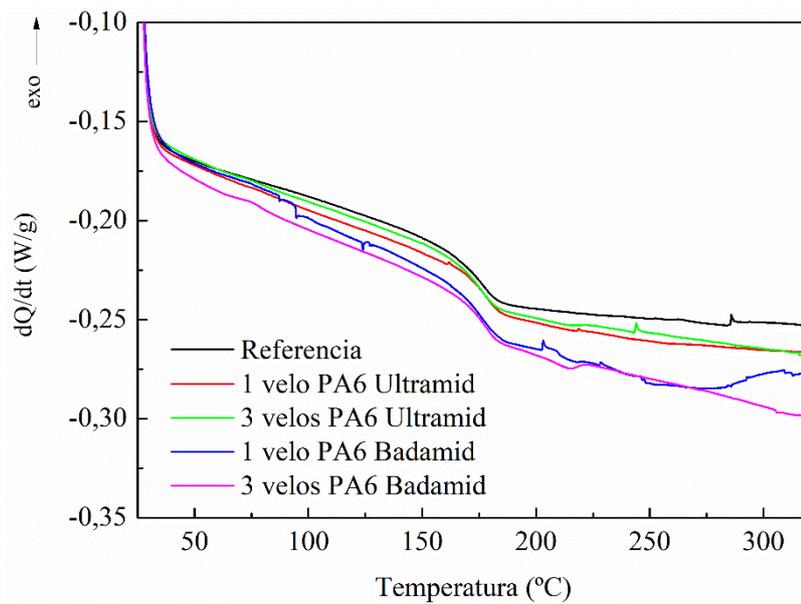
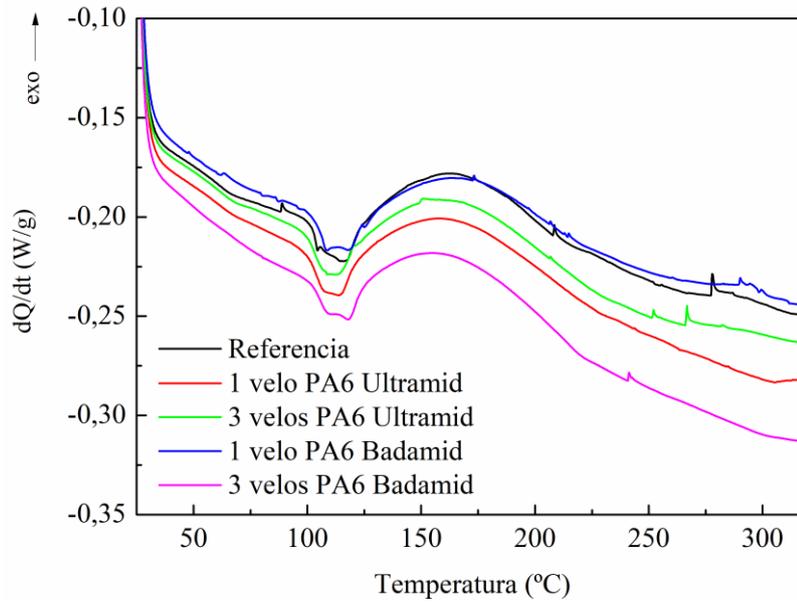
#### 5.3.2.1. Caracterización composites con velo de PA6 no modificado

Los velos caracterizados en el apartado 5.3.1.1 se han empleado en la fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono mediante el proceso de infusión. Las muestras se han preparado intercalando uno o tres velos de PA6 Ultramid y Badamid según la configuración indicada en la Figura 5.8. Durante la preparación de los composites no se han observado diferencias de mojabilidad al utilizar los velos de PA6 Ultramid o Badamid. En cambio, al utilizar tres velos en lugar de uno el proceso de infusión ha sido más lento, lo cual no sería un problema a escala industrial ya que se podría calefactar el molde, con lo que el proceso sería más rápido. En todos los casos la impregnación de las fibras de carbono ha sido buena, como se verá posteriormente en el análisis morfológico de las composites.

Tras el proceso de impregnación, los composites se han curado a 90 °C y, posteriormente, se han caracterizado mediante DSC, TGA, ensayos dinámico-mecánicos, ensayos de flexión y fractura, ensayos de fuego y SEM. Se ha elegido esta temperatura puesto que generalmente son condiciones de trabajo ampliamente utilizadas en los sectores industriales.

En la Figura 5.22 (a) se muestra el calor residual de reacción obtenido en el primer barrido de calentamiento de los composites con los diferentes velos de PA6, y en la Figura 5.22 (b) se muestra la temperatura de transición vítrea del material completamente curado, obtenida en el segundo barrido de calentamiento. Ambos valores se recogen en la Tabla 5.8 para cada configuración de composite analizada.

Durante la preparación de los materiales compuestos, estos han sido curados a una temperatura de 90 °C, por lo que todavía quedan grupos epoxi y amina libres, tal como se estableció en capítulos anteriores, que al aumentar la temperatura del sistema terminan de reaccionar.



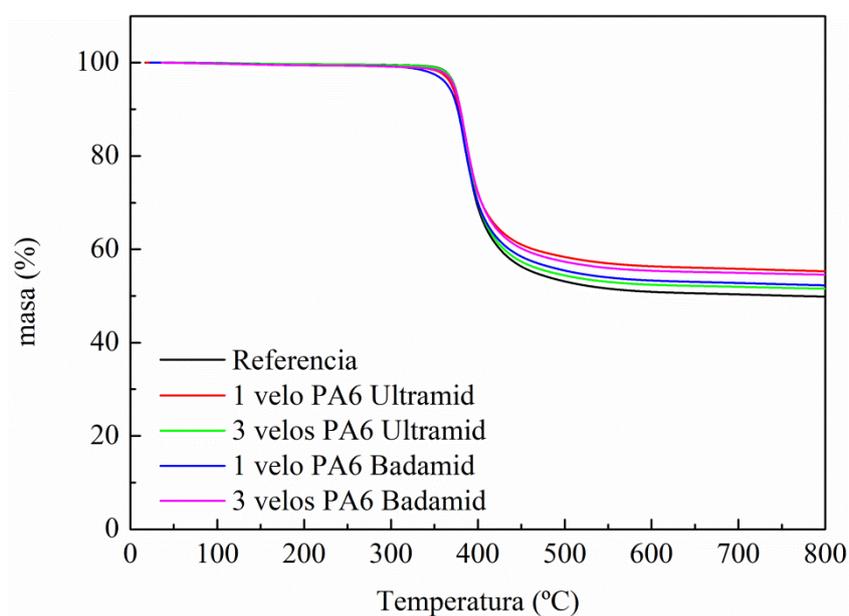
**Figura 5.22.** Termogramas dinámico de los composites con velos de PA6 Ultramid y Badamid. (a) 1<sup>er</sup> calentamiento y (b) 2<sup>o</sup> calentamiento.

Los valores de calor residual obtenidos en todos los casos son similares y se encuentran entre los 18-20 J/g. Las  $T_{g\infty}$  obtenidas para todos los sistemas, igualmente mostradas en la Tabla 5.8 son también similares, lo que nos indica que la presencia del velo no parece afectar al curado de la resina epoxi-amina, ni a sus propiedades térmicas finales de forma significativa.

**Tabla 5.8. Resultados de las medidas dinámicas de DSC para los composites.**

Material	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$Tg_{\infty}$ (°C)
Referencia	18,8	176,5
1 Velo PA6 Ultramid	20,3	178,7
3 Velos PA6 Ultramid	16,9	174,1
1 Velo PA6 Badamid	18,0	178,4
3 Velos PA6 Badamid	15,1	176,3

En la Figura 5.23, se muestran las termogravimetrías de los composites. Tanto en esta figura como en la Tabla 5.9 se observan pérdidas de masa similares en todas las muestras, considerando el error de la medida y las posibles fluctuaciones en la cantidad de resina que impregna las fibras de carbono asociadas al método de fabricación de los composites. La incorporación de los velos no afecta a la estabilidad térmica del material, degradándose éste en todos los casos a la misma temperatura.



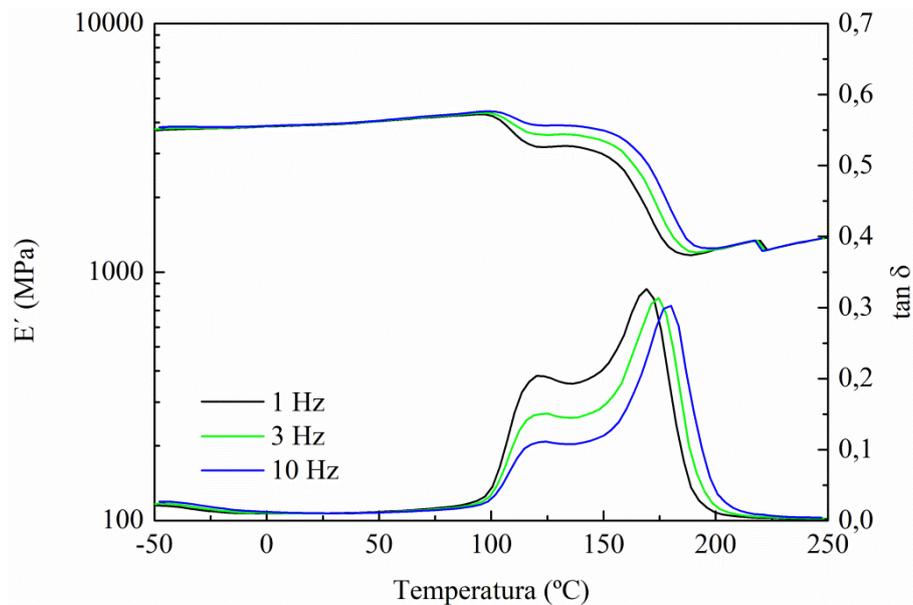
**Figura 5.23. Termogravimetrías de los composites con velos de PA6 Ultramid y Badamid.**

**Tabla 5.9. Resultados de los ensayos TGA.**

Material	Pérdida de masa (%)
Referencia	50,5
1 Velo PA6 Ultramid	45,1
3 Velos PA6 Ultramid	48,7
1 Velo PA6 Badamid	48,1
3 Velos PA6 Badamid	46,8

Para evaluar el efecto de los velos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se han realizado diferentes caracterizaciones como son ensayos dinámico-mecánicos, ensayos de flexión y ensayos de fractura.

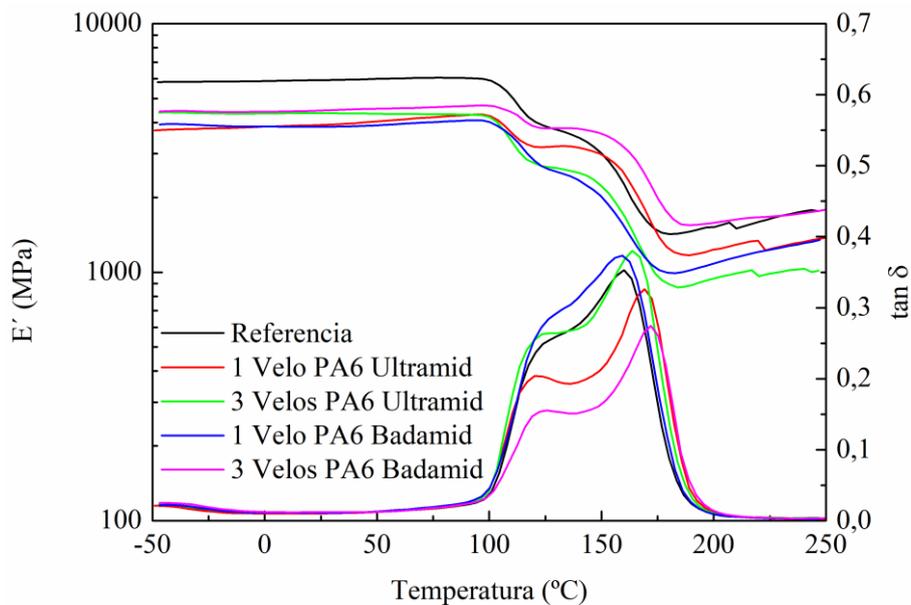
Los ensayos dinámico-mecánicos se han llevado a cabo sobre las probetas de composite curadas a 90 °C y sobre probetas que, además del curado a 90 °C, tienen un tratamiento de postcurado a 200 °C durante 18 h. Como se ha comentado en el capítulo 4, los ensayos de DMTA se han realizado a tres frecuencias con el objetivo de discriminar los efectos químicos (no dependientes de la frecuencia) de los fenómenos físicos (dependientes de la frecuencia). En la Figura 5.24 se muestra el efecto de la frecuencia sobre el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y  $\tan \delta$  de material compuesto curado a 90 °C y ensayado a 3 frecuencias diferentes, 1, 3 y 10 Hz.



**Figura 5.24. Módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  del composite con un velo PA6 Ultramid y curado a 90 °C y a tres frecuencias 1, 3 y 10 Hz.**

Se observan dos transiciones significativas. La primera está centrada sobre los 120 °C y su posición es independiente de la frecuencia indicando que corresponde a un fenómeno químico, en este caso, al curado de los grupos epoxi-amina libres en el composite. La segunda transición se encuentra a temperaturas superiores y se desplaza a temperaturas mayores con la frecuencia indicando que es un fenómeno físico, en este caso, la temperatura de transición vítrea.

La Figura 5.25 muestra el efecto de los velos de PA6 Ultramid y Badamid sobre el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y  $\tan \delta$  de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono curados a 90 °C a una frecuencia de 1 Hz. Se obtienen termogramas similares con el resto de frecuencias.



**Figura 5.25. Módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  del composite de referencia y los composites con velos PA6 Ultramid y Badamid curados a 90 °C.**

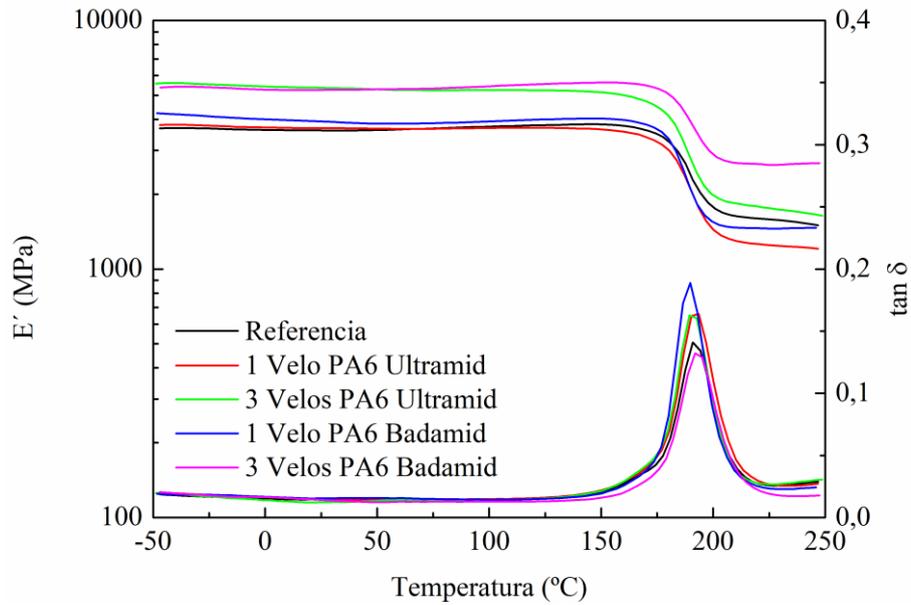
La zona de baja temperatura se corresponde al estado vítreo del composite, donde su módulo de almacenamiento es alto. Se observa que el efecto de los velos es dispar, aunque parece conllevar una pérdida en el valor de  $E'$ , pero en realidad la resina no está totalmente curada a esta temperatura. Al llegar a los 100 °C se observa una disminución del módulo de almacenamiento, que se corresponde con el intervalo de transición vítrea de la matriz que a 90 °C solo ha curado parcialmente. Al aumentar la temperatura, se

reinicia el proceso, por este motivo se observa de nuevo un pequeño aumento en el módulo de almacenamiento. A medida que la temperatura sigue aumentando, el proceso de curado llega a su fin y el material llega a su fase cauchosa.

Si nos fijamos en la  $\tan \delta$ , se observan dos picos, el primero por encima de los 100 °C está relacionado con el proceso de curado al que han sido sometidos las muestras. Al aumentar la temperatura el sistema sigue entrecruzándose y se obtiene un segundo pico por encima de 150 °C que se corresponde con la  $T_g$  final del sistema. En este caso se observa que los picos correspondientes a los composites modificados con velos parecen desplazarse ligeramente a mayores temperaturas lo que nos hace pensar que el entrecruzamiento obtenido es mayor y más homogéneo pero como se ha comentado anteriormente, los composites no están postcurados totalmente y es imposible tomar conclusiones relevantes.

En la Figura 5.26 se muestra el efecto de los velos de PA6 Ultramid y Badamid sobre el módulo de almacenamiento y  $\tan \delta$  de compuestos reforzados con fibra de carbono curados a 90 °C y con un tratamiento posterior de postcurado a 200 °C. Los valores del módulo y  $T_{g\infty}$  obtenidos también se muestran en la Tabla 5.12.

En este caso el material está totalmente curado por lo que se aprecia como el módulo de almacenamiento se mantiene constante hasta llegar a la región de transición vítrea (alrededor de 170 °C) donde el módulo disminuye hasta llegar a la región cauchosa. Se observa que el valor de  $E'$  para los composites modificados con velos en todos los casos es mayor que el valor obtenido para la referencia. La inclusión de 3 velos conduce a mayores valores de  $E'$  y a una mejora de la parte cauchosa, obteniéndose un valor de  $E'$  mayor que en los demás casos a altas temperaturas. La inclusión de los velos podría limitar la movilidad de las cadenas, por lo que podríamos decir que hay una mayor cohesión en el composite. El valor de la  $T_{g\infty}$  obtenido a partir del valor máximo del pico de la  $\tan \delta$ , en todos los casos es similar o ligeramente superior al valor obtenido en la referencia.

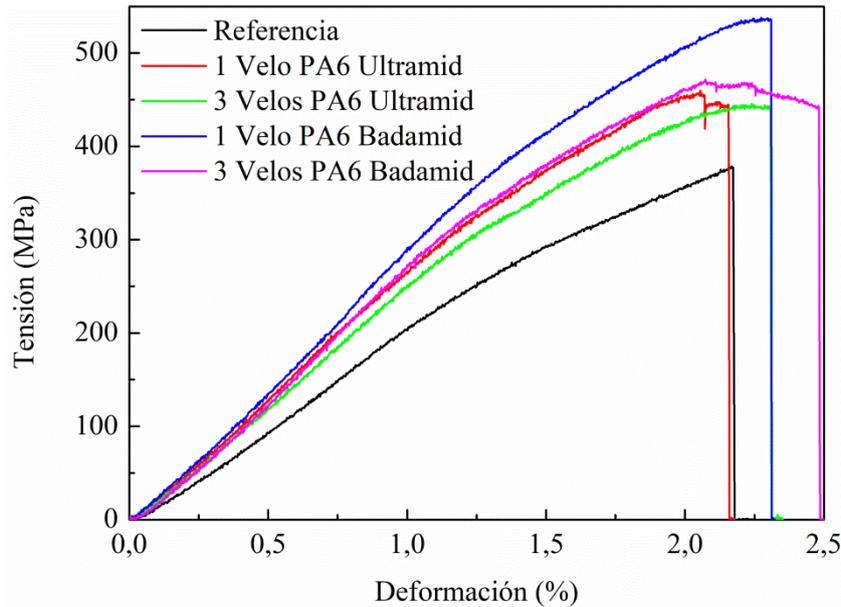


**Figura 5.26.** Módulo de almacenamiento y tan  $\delta$  del composite de referencia y los composites con velos PA6 Ultramid y Badamid curados a 90 °C con un tratamiento de postcurado a 200 °C.

**Tabla 5.10.** Valores del módulo de almacenamiento a 25 °C y 1 Hz y temperaturas de transición vítrea del composite curado a 90 °C con un tratamiento de postcurado a 200 °C.

Material	E'(25 °C) 1 Hz (MPa)	Tg <sub>o</sub> (°C)
Referencia	3610,8	190,9
1velo PA6 Ultramid	3692,3	193,5
3 velos PA6 Ultramid	5358,0	189,4
1 velo PA6 Badamid	3974,7	194,1
3 velos PA6 Badamid	5323,5	199,5

Por otro lado, se han realizado ensayos de flexión en una máquina de ensayos universal para determinar la resistencia a la flexión y la deformación a rotura de los materiales composite. En la Figura 5.27 se muestran las curvas de tensión respecto a la deformación obtenidas para los diferentes composites ensayados.



**Figura 5.27. Resultados de los ensayos de flexión.**

En la Tabla 5.11 se muestran los resultados de flexión de los composites en los que se han incorporado velos de PA6 Ultramid y PA6 Badamid con respecto al composite de referencia.

**Tabla 5.11. Resultados obtenidos tras los ensayos de flexión sobre los composites con diferentes velos de PA6, Ultramid y Badamid.**

Muestra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Desv. est (MPa)	$\delta_{\max}$ (%)	Desv.est (%)	% mejora
Referencia	375,5	33,2	2,2	0,2	
1 velo PA6 Ultramid	449,5	10,8	2,1	0,0	19,7
3 velos PA6 Ultramid	415,4	23,8	2,1	0,2	10,6
1velo PA6 Badamid	534,6	28,9	2,3	0,0	42,4
3 velos PA6 Badamid	502,3	48,5	2,1	0,1	33,8

El análisis de los resultados muestra un aumento considerable en la resistencia a flexión de los composites en los que se han incorporado los velos fabricados mediante electrospinning con respecto al composite de referencia. Si comparamos la mejora inducida en el composite cuando se incorpora solamente un velo en la configuración con la inducida en las muestras fabricadas con 3 velos, podemos ver una disminución del porcentaje de mejora cuando se introducen tres velos para ambos tipos de PA6, Ultramid y Badamid. Esto puede ser debido a que la incorporación de los velos en las

caras exteriores no contribuye de forma positiva a la mejora en propiedades mecánicas. Incluso podría decirse que se reduce en cierta medida la eficiencia del velo incorporado en el plano intermedio del composite.

Si comparamos los resultados obtenidos para el sistema con uno y tres velos, pero fabricados a partir de diferentes poliamidas, se aprecia que el porcentaje de mejora observado con el uso de los velos fabricados con la PA6 Badamid es superior al observado en los composites fabricados con el velo PA6 Ultramid. Esto se debe a la diferente naturaleza de ambos materiales. En el caso de la PA6 Ultramid las propiedades mecánicas requeridas para la aplicación para la que ha sido concebida son menores que en el caso de la PA6 Badamid, que ha sido diseñada para la producción de piezas de ingeniería por inyección. Además, como hemos observado anteriormente en la caracterización de los velos, la cristalinidad de los velos de PA6 Badamid es mayor que la de los velos de PA6 Ultramid, lo que también contribuiría en la mejora de propiedades observada.

Las superficies de fractura de las probetas tras el ensayo de flexión se han caracterizado en el SEM. En la micrografía SEM de la muestra de referencia, Figura 5.28, se observan claramente las dos capas de fibra de carbono, las cuales son fibras bidireccionales que forman un entramado a 90°. Observamos también resina tanto en la parte superior e inferior del laminado como entre las dos capas de fibra de carbono, indicando un buen mojado de las fibras.

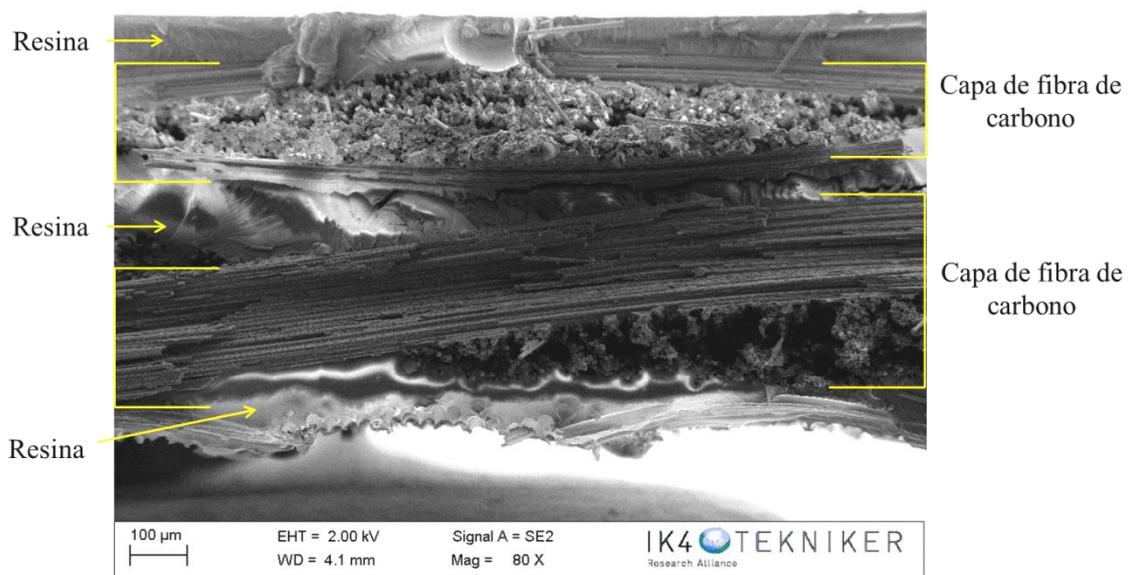
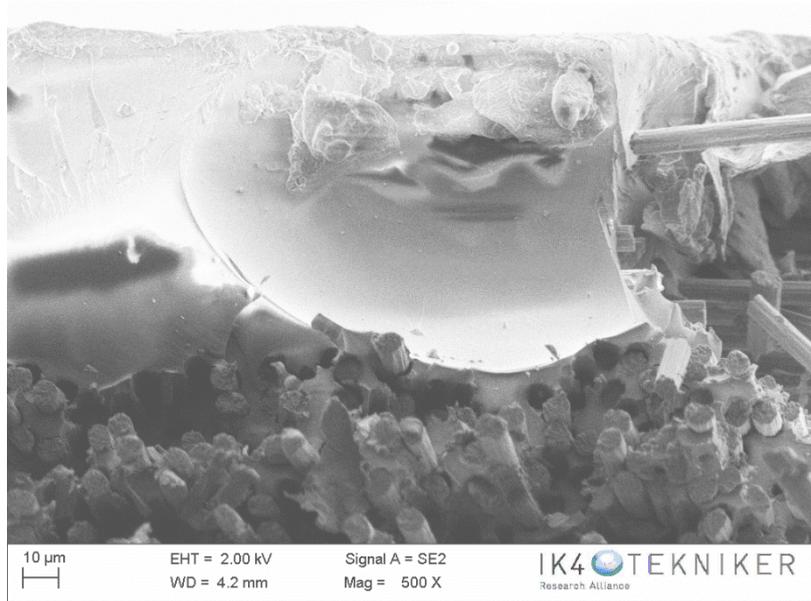


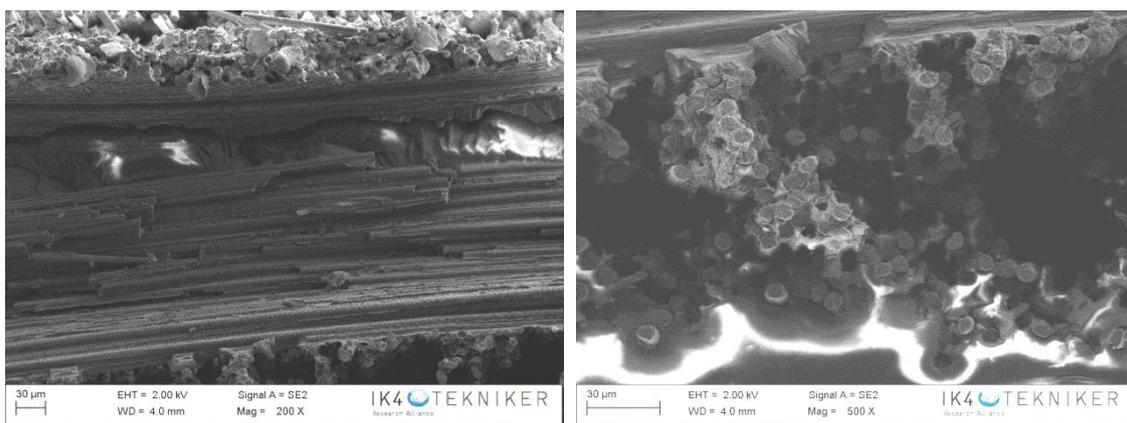
Figura 5.28. Micrografía SEM del composite de referencia.

La micrografía SEM de la probeta muestra en la zona rica en resina el tipo de rotura típico de matrices termoestables, donde se ven las líneas de fractura de la matriz indicando una superficie de fractura frágil típica y explicando así su pobre tenacidad.



**Figura 5.29. Micrografía SEM del composite de referencia.**

Por otro lado, la adherencia entre las fibras y la resina no parece buena tras el ensayo, ya que se observan huecos entre ellas producto de la delaminación durante el ensayo (Figura 5.30).

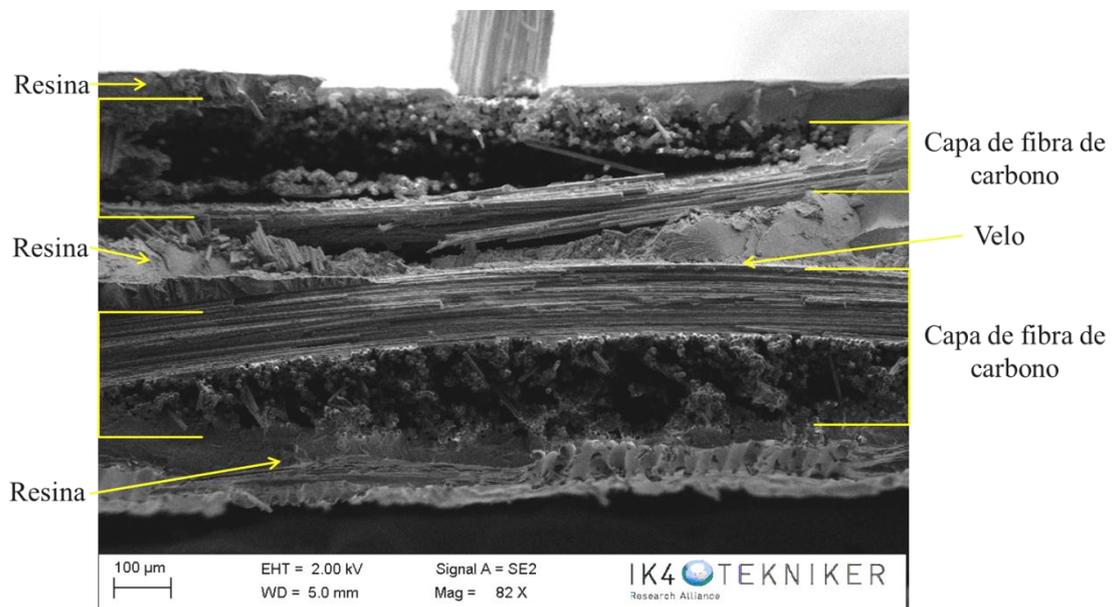


**Figura 5.30. Micrografías SEM del composite de referencia.**

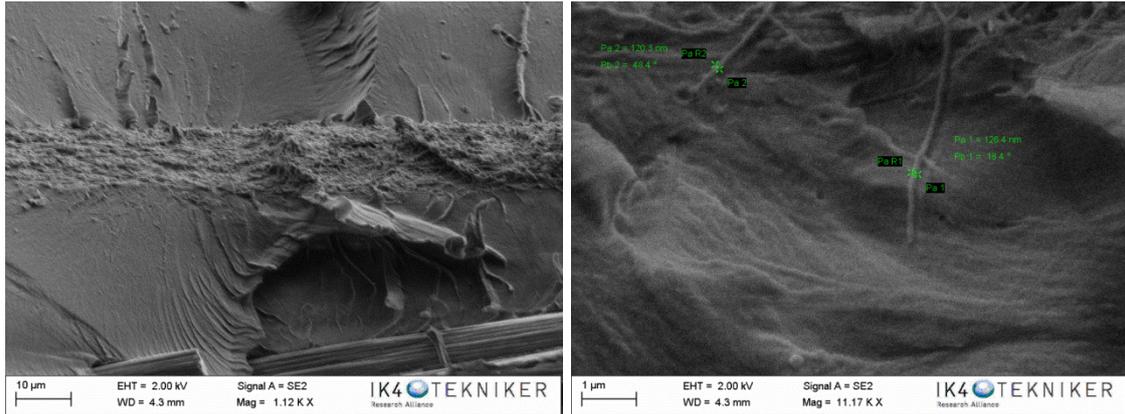
En las siguientes figuras se muestran las micrografías SEM de las diferentes configuraciones de composites con los velos de PA6 Ultramid y Badamid. En la micrografía del composite con un velo de PA6 Ultramid, Figura 5.31, observamos las dos capas de fibra de carbono, y entre ellas el velo de PA6. En la Figura 5.32 se muestra con mayor aumento la posición del velo en el composite, estimándose que tiene un espesor de, aproximadamente, 11  $\mu\text{m}$ .

A mayores aumentos, se pueden apreciar las nanofibras que constituyen el velo, observándose diámetros de nanofibras en torno a 120 nm. Estos valores son ligeramente superiores a los encontrados para el velo, lo que podría indicar que las fibras están impregnadas de resina.

En la resina contigua al velo se ven ondas de fractura que terminan en el velo, por lo que parece que el velo evita la propagación de la grieta a través de la matriz polimérica. Esta dificultad de propagación es la causa de que los valores de tensión máxima a flexión sean mayores en los composites con velo, contribuyendo así a la mejora de las propiedades mecánicas.

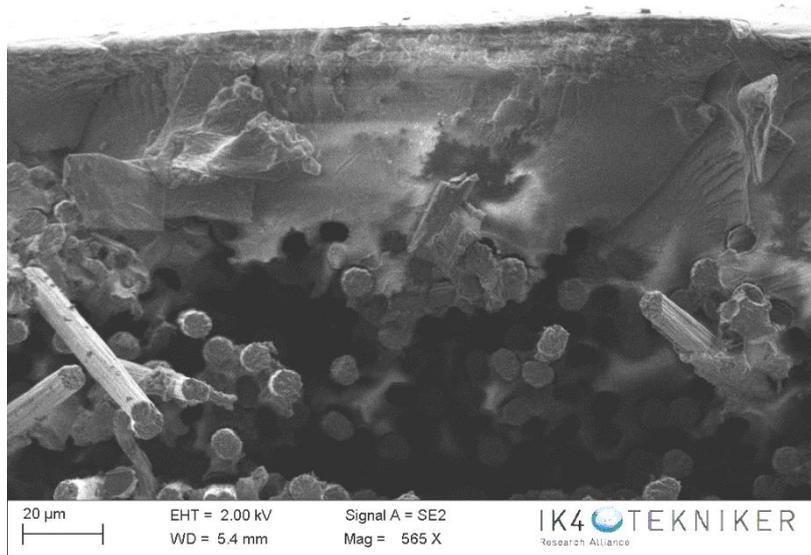


**Figura 5.31. Micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid.**



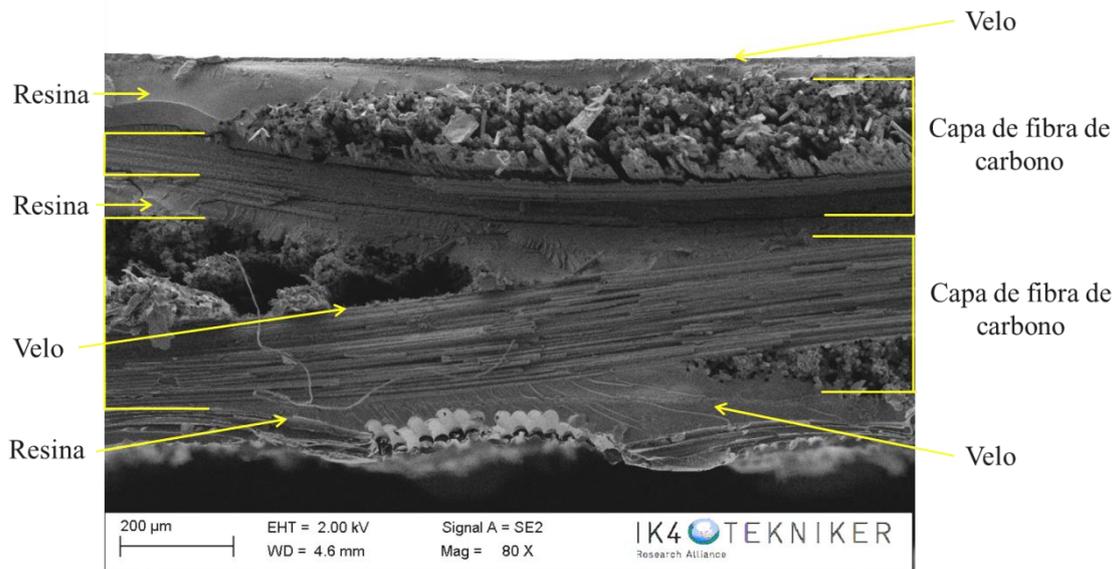
**Figura 5.32. Micrografías SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid.**

La adherencia fibra-resina es similar a la que se observa para el composite sin velo (Figura 5.33), quedando visibles en algún caso los huecos que han dejado las fibras de carbono al romperse y separarse el laminado en dos partes. La presencia del velo no parece por tanto afectar a la adherencia fibra-matriz.



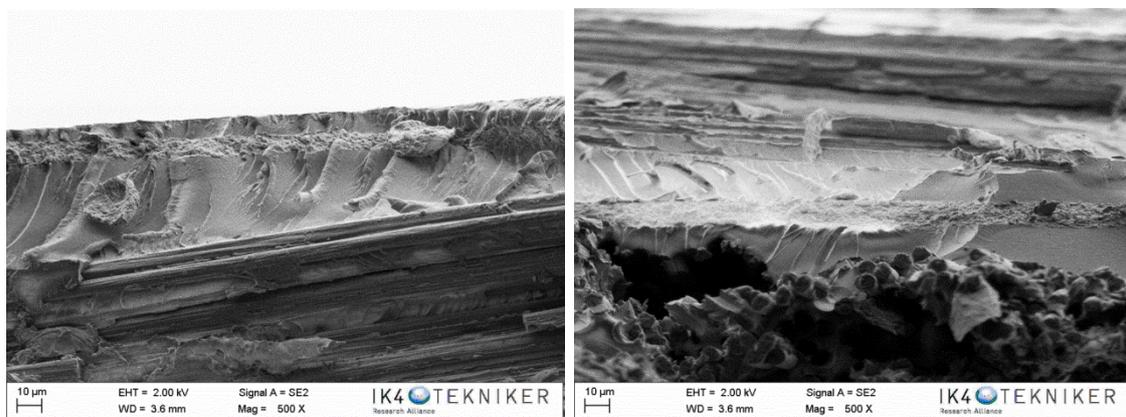
**Figura 5.33. Micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid**

En la Figura 5.34 se muestra la micrografía del composite con tres velos de PA6 Ultramid, donde se observan claramente los componentes del sistema.



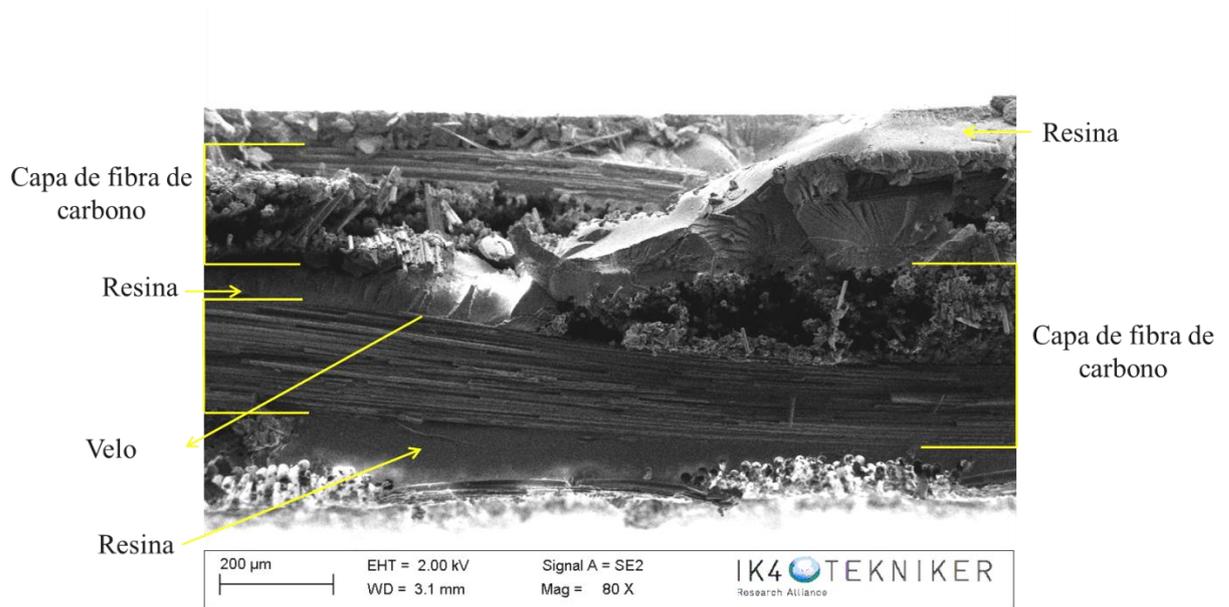
**Figura 5.34. Micrografías SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid.**

En las Figura 5.35 se muestran con mayor aumento los velos de PA6 Ultramid, uno de las capas exteriores y otro de la región interlaminar. En ambas micrografías se observa la resina alrededor del velo mostrando grietas regulares, lo que indica una superficie de fractura frágil que finalizan al llegar a la capa de velo. Sin embargo, mientras que el velo interlaminar claramente detiene la propagación de la grieta, el velo exterior parece contribuir en menor medida a evitarla, ya que muchas grietas continúan su avance por la matriz sin que el velo consiga detenerlas. Esto explicaría por qué la presencia de los velos externos no mejora las propiedades mecánicas de los composites sometidos a flexión.

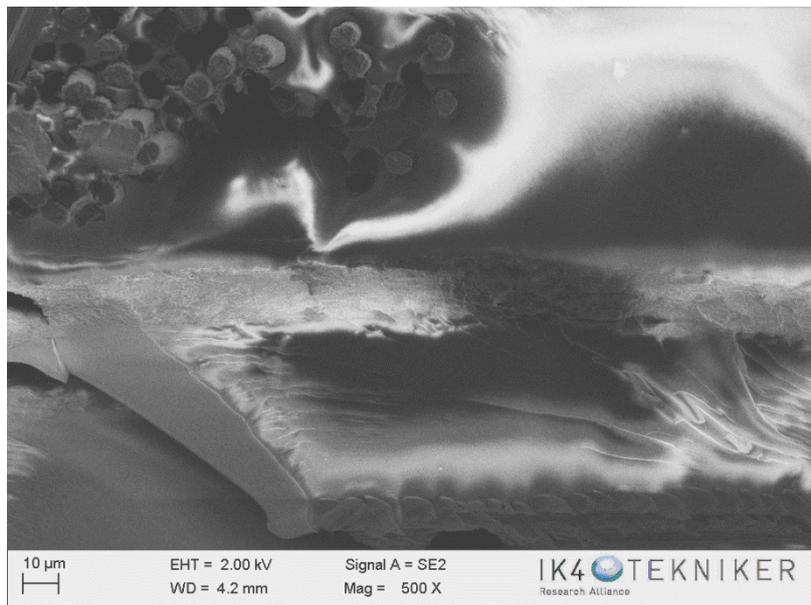


**Figura 5.35. Micrografías SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid.**

En la Figura 5.36 se muestra la micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Badamid. En este caso, no se aprecia tan fácilmente la presencia del velo como sí ocurría en los composites con velos PA6 Ultramid. Un mayor aumento en la zona interlaminar (Figura 5.37) muestra como el velo parece estar más integrado en la resina epoxi de lo que se observaba con la PA6 Ultramid. El velo tiene un espesor de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ , similar al velo de PA6 Ultramid.

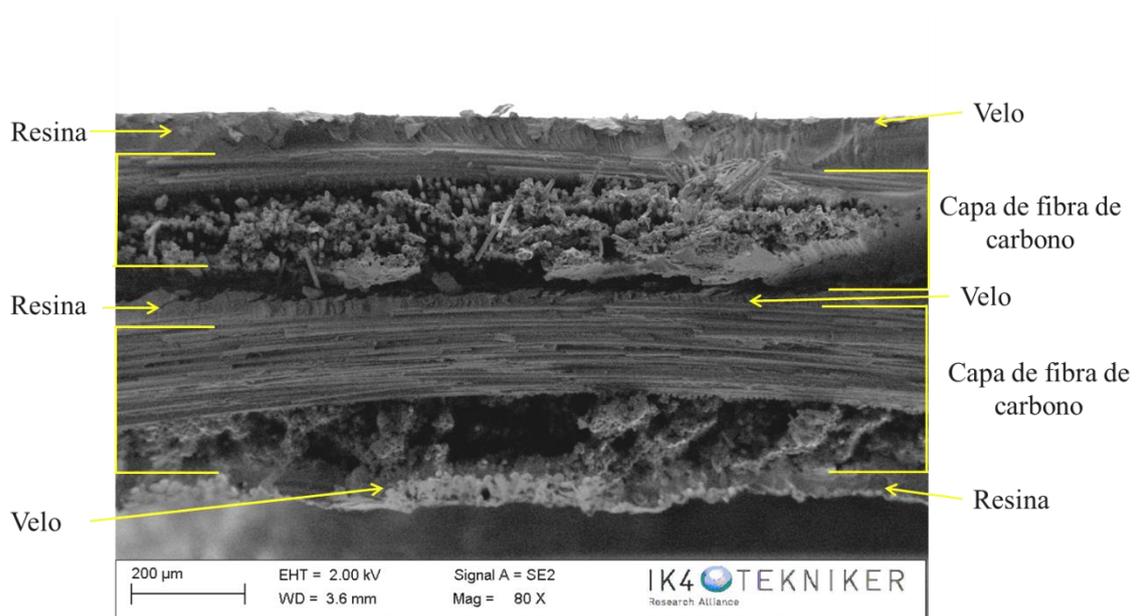


**Figura 5.36. Micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Badamid.**



**Figura 5.37. Micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Badamid.**

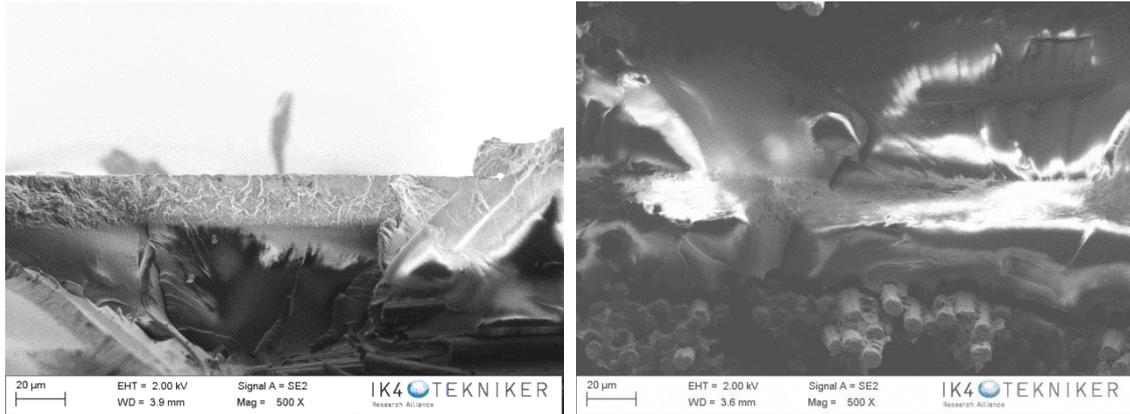
En la Figura 5.38 se muestra la micrografía del composite con tres velos de PA6 Badamid, donde se observan los componentes del sistema.



**Figura 5.38. Micrografías SEM del composite con tres velos de PA6 Badamid.**

En la Figura 5.39 se muestran los velos de PA Badamid, uno de las capas exteriores y otro de la región interlaminar. Como se ha comentado anteriormente, en ambas micrografías se observa como el velo está más integrado con la resina de lo que se observaba para el caso de los velos de Ultramid. En el caso del velo interlaminar, en la región de resina contigua al mismo se observan claramente las líneas de fractura en la matriz epoxi correspondientes a una fractura frágil. En el caso del velo exterior, se puede observar que está posicionado en la parte más externa del composite, sin que se aprecie resina en la cara externa.

Parece que el proceso de infusión puede resultar en materiales compuestos con una cara externa muy fina formada por resina o una cara externa formada por el velo impregnado de resina. Es más, es posible que ambas configuraciones coexistan en el mismo composite. Esto podría explicar las pequeñas desviaciones en propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas observadas al comparar diversos sistemas.



**Figura 5.39. Micrografías SEM del composite con tres velos de PA6 Badamid**

Para completar el estudio de la influencia de los velos en las propiedades a flexión de los composites se han analizado las propiedades mecánicas a flexión de las probetas postcuradas a 200 °C observándose que los resultados son bastante similares a los obtenidos para las probetas sin postcurar (Tabla 5.12). Se observa una clara mejora de los sistemas modificados con velos respecto a la referencia, la cual es más evidente cuando se incluyen velos de PA6 Badamid. Igualmente, la inclusión de tres velos no parece conducir a una mejora en las propiedades del sistema. En el caso de los sistemas post-curados, se produce una disminución de los valores respecto a los sistemas no post-curado, lo que puede ser debido a la influencia de la relajación  $\beta$  de la matriz que ocurre a temperaturas de -50 °C y a un menor empaquetamiento molecular para el sistema DGEBA-DDM<sup>72</sup>.

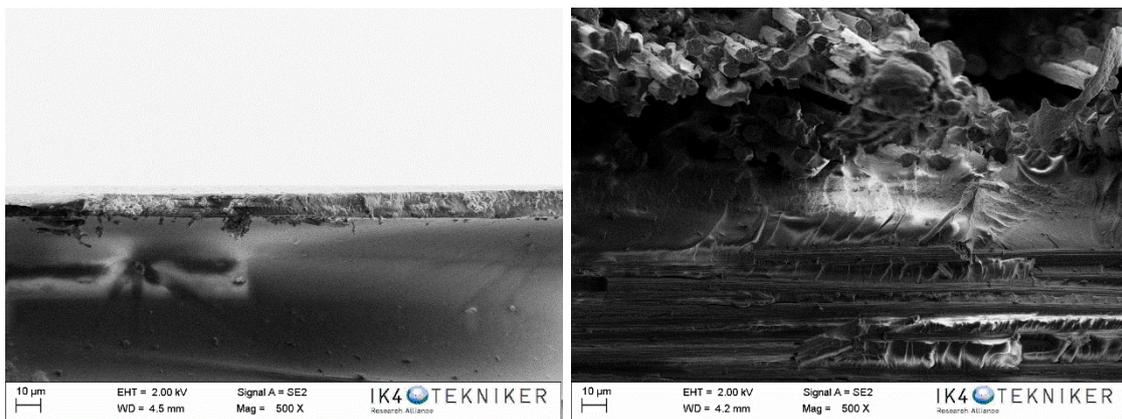
Esta temperatura de curado no parece afectar a las propiedades del velo, no observándose en el SEM diferencias en el aspecto de las superficies de fractura de los sistemas postcurados respecto a las probetas curadas a 90 °C. En la Figura 5.40 se muestra como ejemplo el aspecto de algunos de los velos de estos composites. En el caso del composite con velo de PA6 Badamid al igual que se observaba en los composites curados a 90 °C parece que el velo está más integrado con la matriz epoxi. Sin embargo en ninguno de los casos el velo habría sufrido un proceso de fusión, por lo

<sup>72</sup> M. A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa, "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 741–749 (2012).

que la pérdida en las propiedades mecánicas obtenidas respecto a los composites no postcurados no está asociada a una pérdida de integridad del velo.

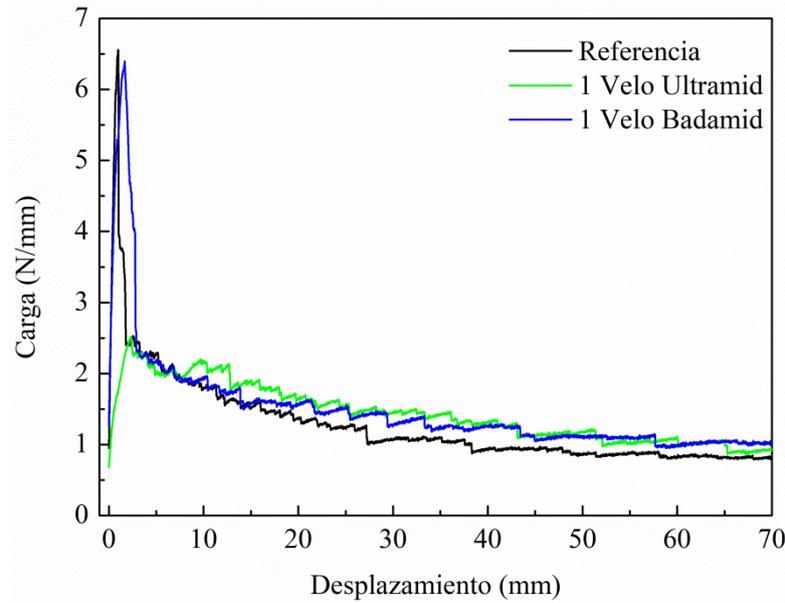
**Tabla 5.12. Resultados obtenidos tras los ensayos de flexión sobre los composites postcurados con diferentes velos de PA6, Ultramid y Badamid.**

Muestra	$\sigma_{max}$ (MPa)	Desv.est. (MPa)	$\delta_{max}$ (%)	Desv.est. (%)	% mejora
Referencia	297,1	26,0	1,6	0,09	
1 velo PA6 Ultramid	388,1	17,5	2,0	0,07	30,6
3 velos PA6 Ultramid	342,7	10,2	2,0	0,16	15,3
1 velo PA6 Badamid	421,8	9,9	2,1	0,08	42,0
3 velos PA6 Badamid	428,9	18,8	2,0	0,11	44,4

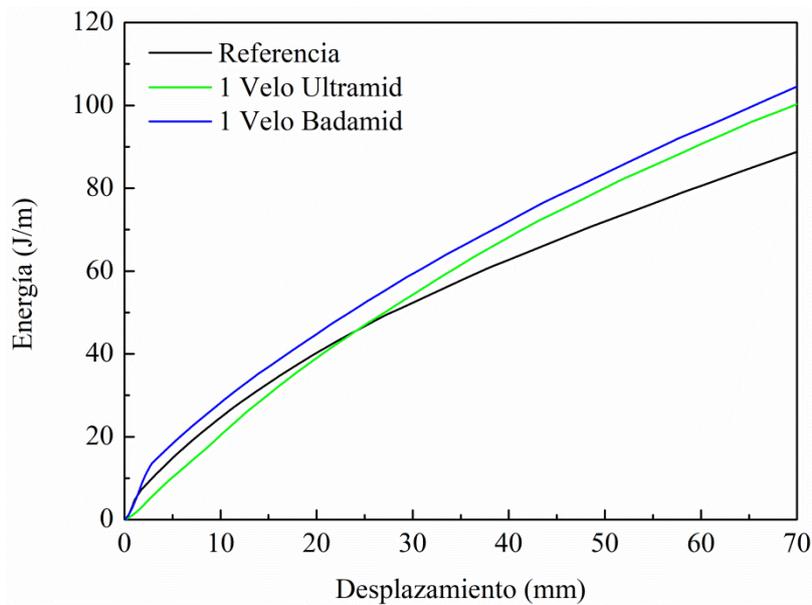


**Figura 5.40. Micrografía SEM de los composites postcurados con velos (a) PA6 Ultramid y (b) PA6 Badamid**

El comportamiento a fractura de los composites se ha realizado mediante ensayos en modo I y en modo II, sobre probetas con 14 capas de fibra de carbono y un velo interlaminar. Los resultados experimentales de los ensayos  $G_{IC}$ , gráficas carga-desplazamiento y energía mecánica-desplazamiento, obtenidos para las probetas con los dos tipos de velos PA6, Ultramid y Badamid así como los resultados de las probetas de referencia, se muestran en la Figura 5.41 y la Figura 5.42 respectivamente. Ambos valores de fuerza y energía mecánica se han normalizado a la anchura de la probeta. En la Tabla 5.13 se muestran los resultados obtenidos tras los ensayos de fractura en modo I.



**Figura 5.41. Gráficas carga-desplazamiento.**



**Figura 5.42. Gráficas de energía mecánica en función del desplazamiento.**

Se puede destacar que la muestra de referencia presenta una carga máxima superior respecto a los composites con los velos de PA6 Ultramid y Badamid. En otras palabras, parece que cuando el velo se coloca en la interfase de apertura de grieta, el valor de fuerza sostenible máxima es menor en comparación con el composite de referencia: el

valor de fuerza máximo en el caso de los composites con velos PA6 Ultramid y Badamid es 62,9 % y 2,6 % menor que el del composite de referencia.

Tras superar esta carga máxima inicial, los tres composites tienen un comportamiento similar hasta desplazamientos de 8 y 15 mm donde los valores de carga de los composites con PA6 Ultramid y Badamid tienen una magnitud mayor con respecto al composite de referencia, respectivamente. Esta tendencia se confirma por la energía mecánica calculada mediante la integración del diagrama carga-desplazamiento.

En la Figura 5.42 se observa que a valores de desplazamientos bajos, el composite de referencia y los composites con velos de PA6 Ultramid y Badamid tienen una tendencia de energía bastante similar. Al aumentar el desplazamiento para el composite con PA6 Badamid, la energía observada es siempre mayor que la de la referencia y la del composite con velo PA6 Ultramid. En el caso del composite con PA6 Ultramid, esta energía es ligeramente menor hasta desplazamientos de 20 mm tras lo cual soporta un mayor valor de tensión con respecto al composite de referencia, lo que provoca la bifurcación de las tendencias de energía. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia del velo que tiende a obstaculizar la propagación de la grieta en el modo I de ensayo.

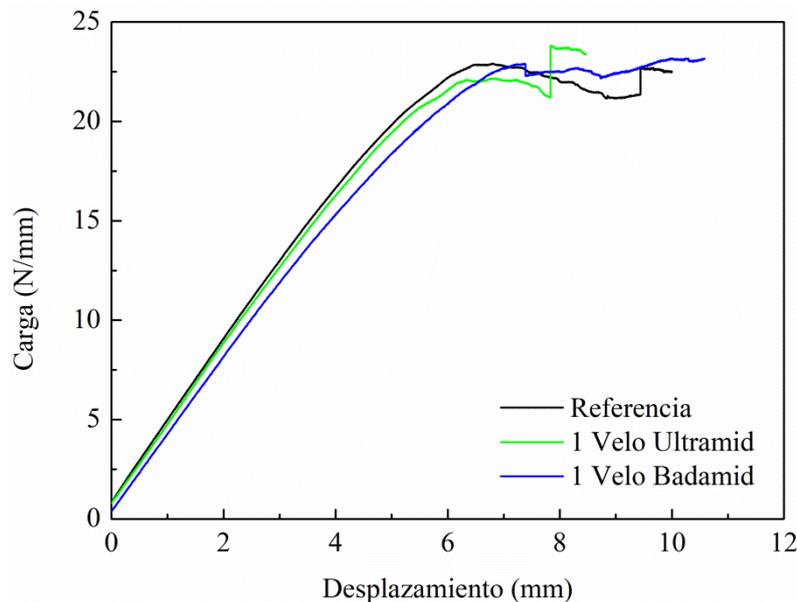
Por el contrario, la presencia del velo en la interfase de apertura de grieta mejora la energía mecánica que se absorbe durante el ensayo de propagación de grieta. Se estima que la presencia del velo contribuye a un incremento en la energía absorbida de aproximadamente 8,6 % para el composite con velo PA6 Ultramid y 14,8 % para el composite con velo PA6 Badamid con respecto al composite de referencia calculado a un valor de desplazamiento de 40 mm.

Finalmente, se observa que la presencia del velo en la interfase tiene una influencia significativa en el valor de tenacidad a la fractura interlaminar, siendo el valor de  $G_{IC}$  con respecto al composite de referencia en el caso de los composites con velos de PA6 Ultramid y Badamid, aproximadamente, un 20 % y 44 % respectivamente mayor.

**Tabla 5.13. Resultados obtenidos tras los ensayos de fractura en Modo I.**

Muestra	Carga máx (N/mm)	Desv est	$\Delta\%$	$E_{mecánica}$ (J/m)	$\Delta\%$	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desv est	% Mejora
Referencia	6,6	0,8		62,7		389	12,8	
PA6 Ultramid	2,5	0,1	62,9	68,1	8,6	466	73,0	20,0
PA6 Badamid	6,4	0,1	2,6	72,0	14,8	560	72,3	44,0

Los resultados experimentales de los ensayos  $G_{IIC}$ , gráficas carga-desplazamiento, obtenidos para las probetas con los dos tipos de velos PA6, Ultramid y Badamid así como los resultados de las probetas de referencia, se muestran en la Figura 5.43. Los valores de fuerza se han normalizado a la anchura de la probeta. Cabe destacar que los velos no influyen en la estabilidad de los composites, la parte lineal inicial de las curvas del composite de referencia y los composites con velo de PA6 prácticamente se superponen. Sin embargo, el efecto del velo sobre la capacidad de carga es visible tan pronto como la grieta comienza a propagarse.



**Figura 5.43. Gráficas carga-extensión obtenidas tras el ensayo de fractura en modo II.**

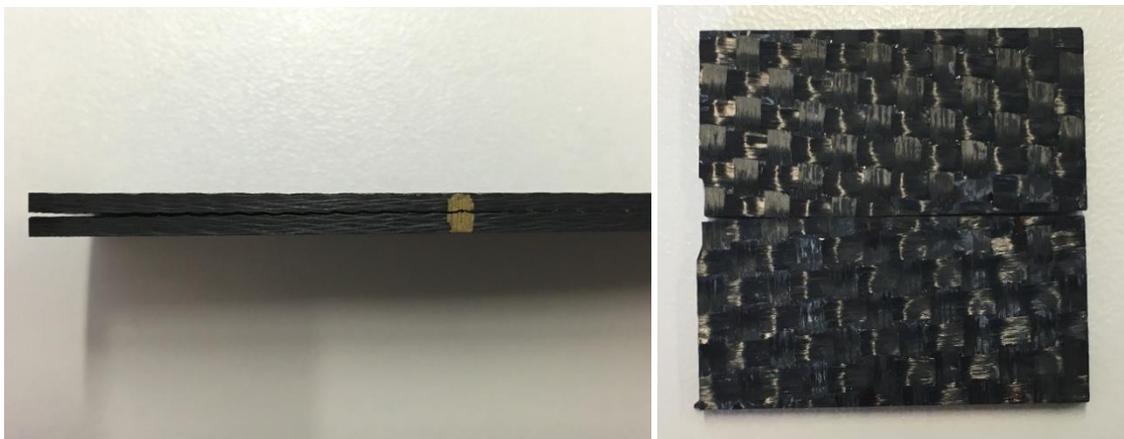
En la Tabla 5.14 se recogen los valores de carga máxima y tenacidad a fractura interlaminar en modo I ( $G_{IIC}$ ) de los composites ensayados. Los datos muestran que la

carga máxima alcanzada durante el experimento es similar para todos los composites ensayados. Si se compara el valor de  $G_{IIC}$  obtenido para el composite de referencia respecto al composite con velo de PA6 Ultramid no se observa una mejora significativa. Sin embargo para el composite con velo de PA6 Badamid este valor aumenta un 16,8 % respecto al composite de referencia.

**Tabla 5.14. Resultados obtenidos tras los ensayos de fractura en Modo II.**

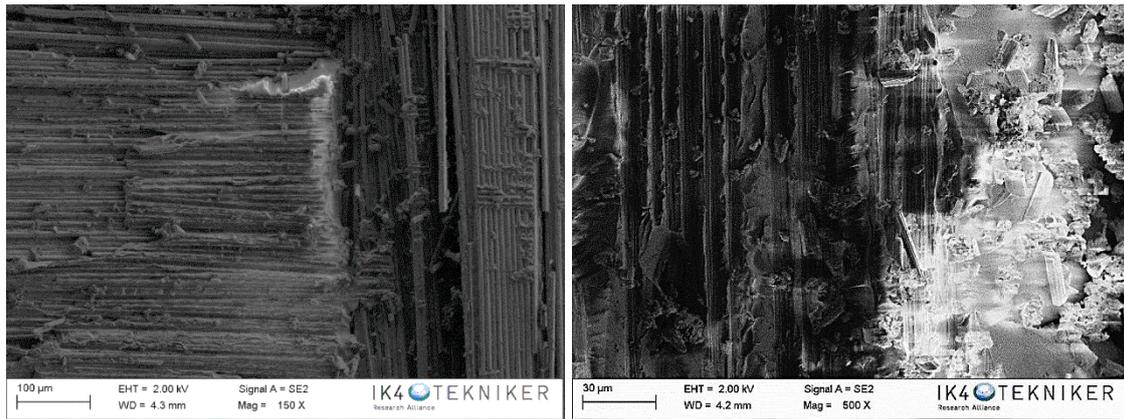
Muestra	Carga máx (N/mm)	Desv est	$\Delta\%$	$G_{IIC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desv est	% Mejora
Referencia	22,7	2,7		2536,8	257,7	
PA6 Ultramid	22,1	1,4	2,6	2544,0	304,0	0,3
PA6 Badamid	22,6	0,4	0,4	2970,9	526,0	16,8

Las probetas de material compuesto se han caracterizado también mediante el estudio de la superficie de fractura de la probeta tras el ensayo de fractura en modo II en el SEM como se observa en la Figura 5.44.



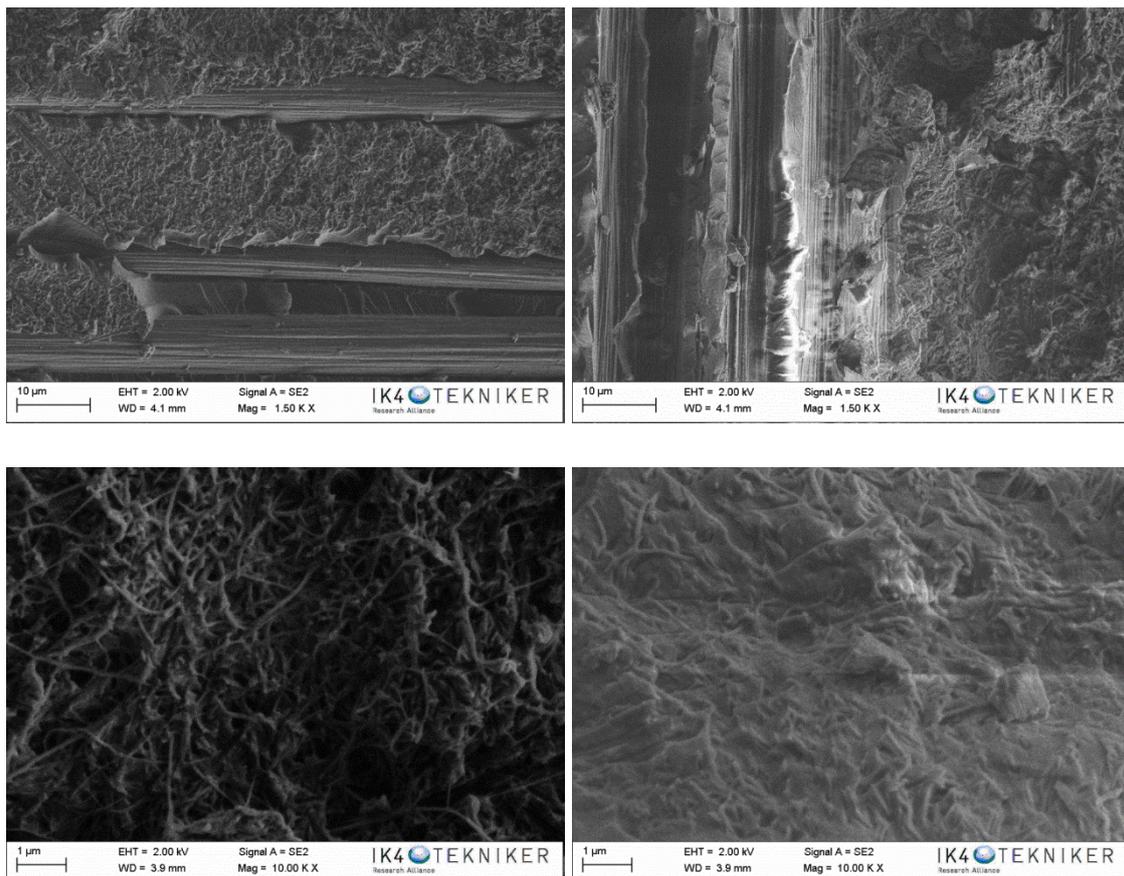
**Figura 5.44. Probeta tras el ensayo de fractura.**

En la micrografía SEM de la muestra de referencia, Figura 5.45, se observan tanto las fibras de carbono, en algunas zonas se aprecian estas fibras rotas, como zonas de resina.



**Figura 5.45. Micrografías SEM de la muestra de referencia.**

En las micrografías correspondientes a la fractura de los composites con un velo de PA6 Ultramid y PA6 Badamid, Figura 5.46, se puede observar en algunas zonas el velo depositado sobre las fibras de carbono.



(a)

(b)

**Figura 5.46. Micrografías SEM de la superficie de fractura de las muestras de composites con velos PA6: (a) Ultramid y (b) Badamid.**

Esto nos indica que la superficie de los velos permanece en ambos laminados de la probeta y que la grieta se propaga parcialmente entre la fibra de carbono y el velo como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.47. A mayores aumentos (imágenes inferiores de la Figura 5.46) se pueden apreciar las nanofibras que componen los velos tanto de PA6 Ultramid como de PA6 Badamid. Se observa, al igual que se comprobó en las micrografías de SEM realizadas tras el ensayo de flexión, que el velo de PA6 Badamid tiene aspecto de estar más integrado en la resina que el velo de PA6 Ultramid donde las nanofibras se distinguen con mayor claridad. Esto podría contribuir a la mejora en propiedades mecánicas, al igual que también podría contribuir la mayor cristalinidad del velo PA6 Badamid respecto al PA6 Ultramid. Además, en el velo PA Badamid la fase cristalina predominante es la fase  $\alpha$  siendo ésta la termodinámicamente más estable.

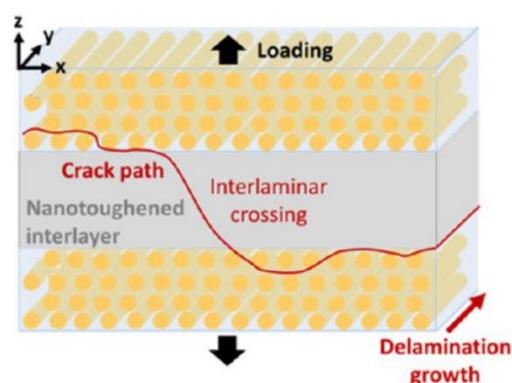


Figura 5.47. Vista esquemática de la trayectoria de delaminación en composites con refuerzo interlaminar bajo carga en Modo I<sup>73</sup>.

### 5.3.2.2. Caracterización composites con velo modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>

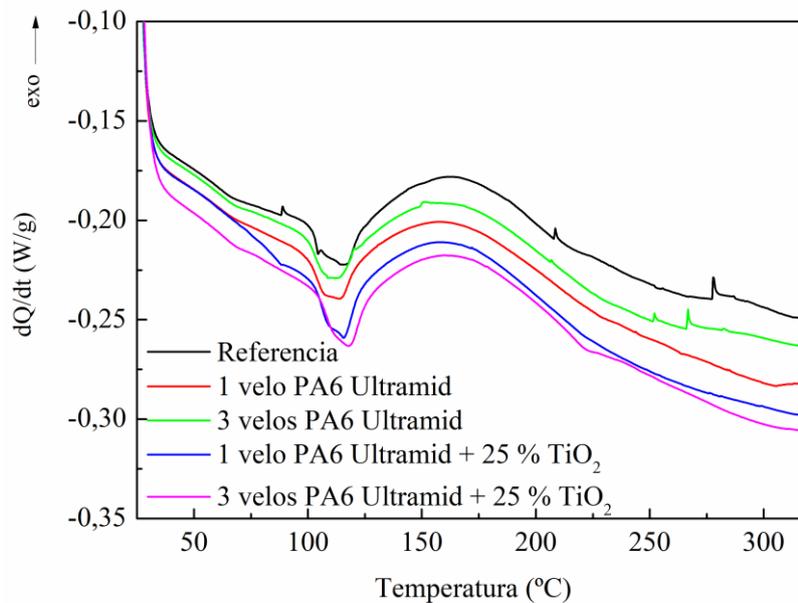
Al igual que en el apartado anterior, el velo modificado con 25 % TiO<sub>2</sub> caracterizado en el apartado 5.2.4.2 se ha empleado en la fabricación de materiales compuestos mediante el proceso de infusión. Las muestras se han preparado intercalando uno y tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> según las configuraciones indicadas en la Figura 5.8.

<sup>73</sup> L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, K. De Clerck, "Damage-Resistant Composites Using Electrospun Nanofibers: A Multiscale Analysis of the Toughening Mechanisms," *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 11806–11818 (2016).

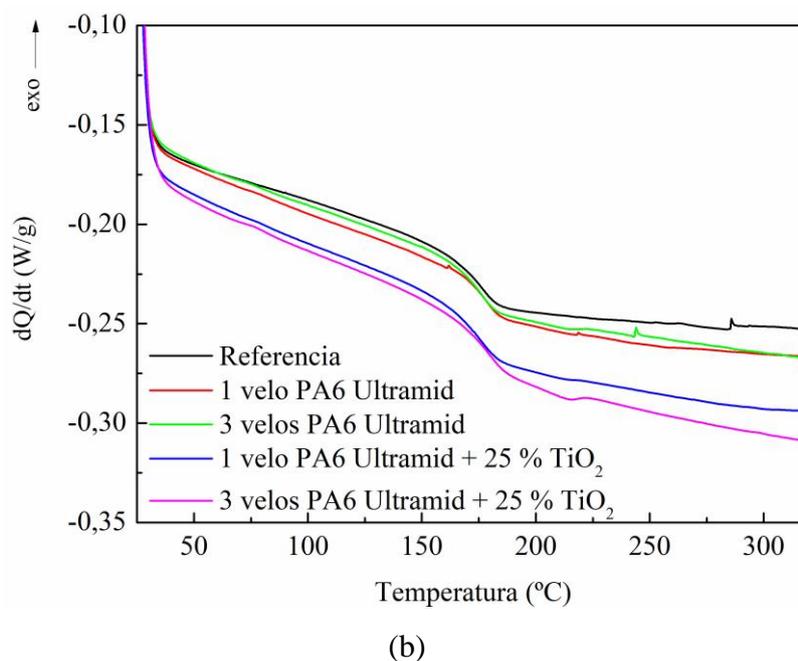
El proceso de preparación de los composites con los velos modificados con NPs de  $\text{TiO}_2$  ha sido similar, aunque el tiempo de infusión de la resina se ha visto incrementado. A pesar de que los velos son porosos, debido al aumento del gramaje en el velo modificado con las nanopartículas, la impregnación de todas las capas del composite ha requerido de mayor tiempo de proceso.

Los composites se han curado a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente, se han caracterizado mediante DSC, TGA, ensayos dinámico-mecánicos, ensayos mecánicos de flexión y fractura, ensayos de fuego, SEM y se ha analizado su comportamiento biológico.

En la Figura 5.48 se muestran las calorimetrías de los composites con los velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid modificados con 25 %  $\text{TiO}_2$ . Más concretamente, la Figura 5.48 (a) muestra el calor residual de reacción obtenido en el primer barrido de calentamiento y la Figura 5.48 (b) muestra la temperatura de transición vítrea del material completamente curado. En la Tabla 5.15 se recogen los calores residuales obtenidos para cada configuración de composite con velo Ultramid y velo Ultramid modificado con 25 %  $\text{TiO}_2$  y las  $T_{g\infty}$  obtenidas. Los valores de calor residual obtenidos para los composites con el velo modificado son bastante parecidos a los obtenidos para el velo no modificado, centrándose en un rango entre 16-20 J/g. También las  $T_{g\infty}$  obtenidas para todos los casos son similares. Podemos decir que ni la incorporación del velo de PA6, ni el velo de PA6 modificado afecta al curado del material composite.



(a)



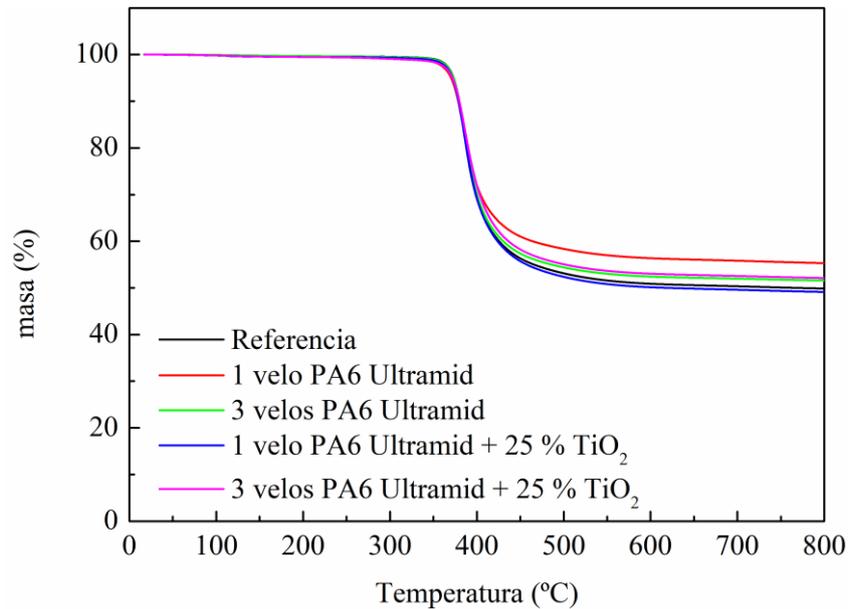
**Figura 5.48. Termogramas DSC de los composites con velos de PA6 Ultramid y Badamid: (a) 1<sup>er</sup> calentamiento y (b) 2<sup>o</sup> calentamiento.**

**Tabla 5.15. Valores de los termogramas DSC de los composites.**

Material	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$Tg_{\infty}$ (°C)
Referencia	18,8	176,5
1 Velo PA6 Ultramid	20,3	178,7
3 Velos PA6 Ultramid	16,9	174,1
1 Velo PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	20,5	176,3
3 Velos PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	21,5	180,7

En la Figura 5.49, se muestran las termogravimetrías de las muestras de composite con las diferentes configuraciones de los velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid modificados con 25 % TiO<sub>2</sub>. Se observa que la pérdida de peso es similar en todas las muestras y, por tanto, puede establecerse que la incorporación de los velos o los velos modificados no afectan a la estabilidad térmica del material. No se observan diferencias entre la incorporación de uno y tres velos, ni entre los composites con velo modificado

y sin modificar, además de las posibles diferencias en la cantidad de resina por el propio proceso de infusión. Parece lógico ya que el peso de velo en el composite es mínimo.



**Figura 5.49. Termogramas TGA de los composites con velos de PA6 Ultramid y PA6 Badamid**

Se ha evaluado, también, el efecto que tiene la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en los velos de PA6 sobre las propiedades de los composites. Los ensayos dinámico-mecánicos se han llevado a cabo sobre las probetas de composite curadas a 90 °C (Figura 5.50) y sobre probetas que, además del curado a 90 °C, tienen un tratamiento de postcurado a 200 °C durante 18 h (Figura 5.51).

En la Tabla 5.16 se resumen los valores del módulo de almacenamiento y Tg<sub>∞</sub> obtenidos para los sistemas postcurados. Para los sistemas no postcurados, se observa que el valor de E' en la zona vítrea (bajas temperaturas) y en la zona cauchosa (altas temperaturas) es menor para los composites con velos. La presencia de los velos tampoco parece tener una mejora clara en los valores de Tg<sub>∞</sub>, por lo que se postcuraron los diversos sistemas. Para los sistemas postcurados se observa que el valor de E' como el de Tg<sub>∞</sub> para los composites con velos en todos los casos es mayor que el valor obtenido para la referencia. Los sistemas modificados con TiO<sub>2</sub> parecen presentar una Tg<sub>∞</sub> más ancha como consecuencia de un entrecruzamiento más heterogéneo por la presencia de las nanopartículas.

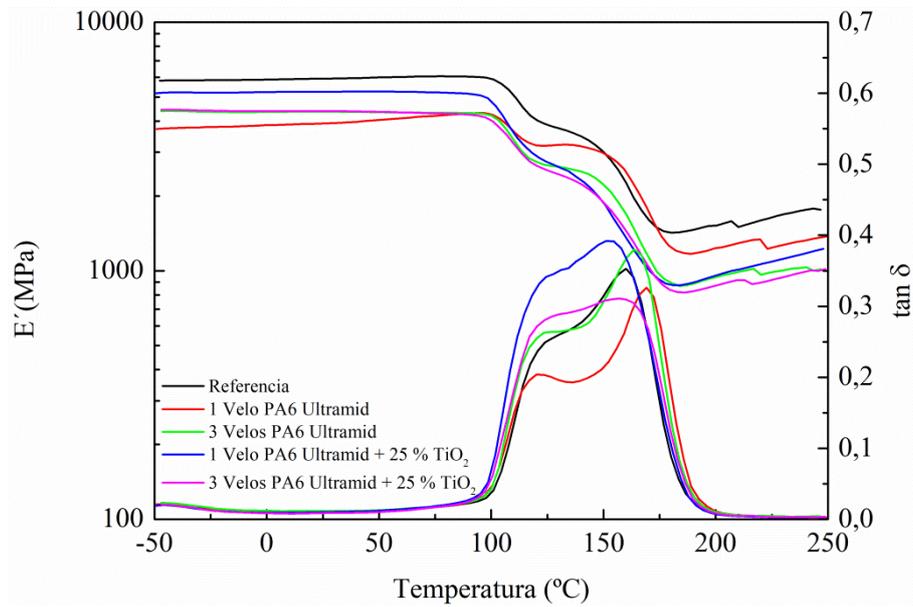


Figura 5.50. Módulo de almacenamiento y tan δ del composite de referencia y los composites con velos PA6 Ultramid y Ultramid modificado con un 25 % de TiO<sub>2</sub> curados a 90 °C.

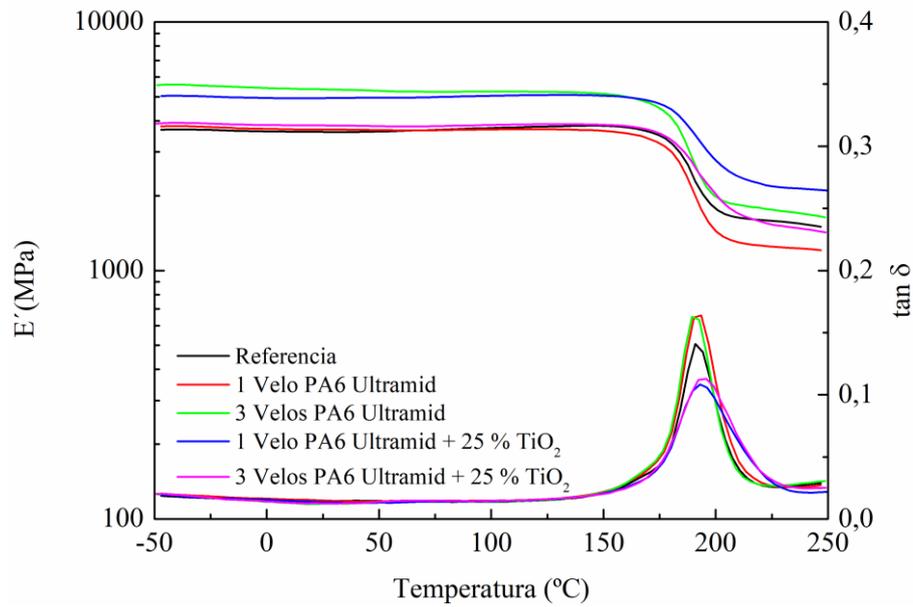


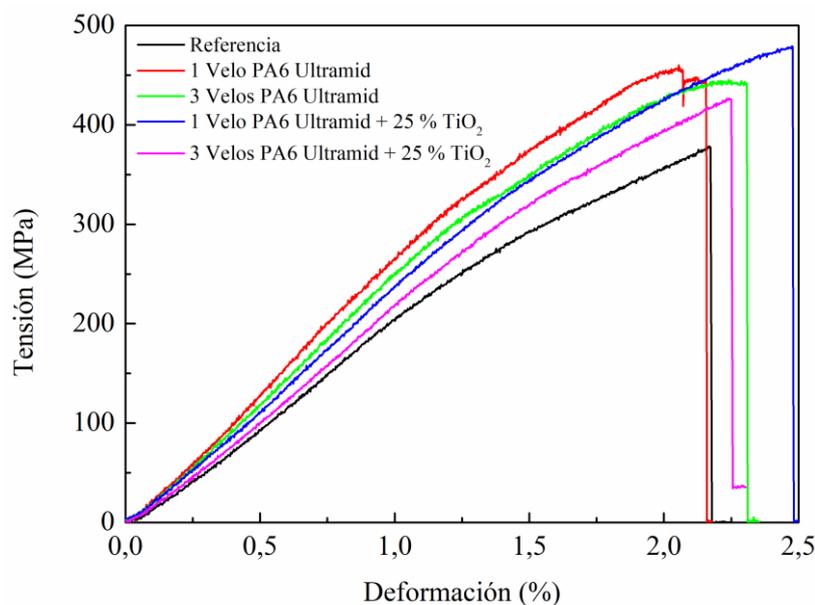
Figura 5.51. Módulo de almacenamiento y tan δ del composite de referencia y los composites con velos PA6 Ultramid y Ultramid modificados con un 25 % de TiO<sub>2</sub> curados a 90 °C y con un tratamiento de postcurado a 200 °C.

**Tabla 5.16. Valores del módulo de almacenamiento a 25 °C y 1 Hz y Temperaturas de transición vítrea de los composites TiO<sub>2</sub> curados a 90 °C y con un tratamiento de postcurado a 200 °C.**

Muestra	E'(25 °C) 1Hz (MPa)	Tg <sub>∞</sub> (°C)
Referencia	3610,8	190,9
1 velo PA6 Ultramid	3692,3	193,5
3 velos PA6 Ultramid	5358,0	189,4
1 velo PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	4942,0	193,0
3 velos PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	3837,1	195,7

Asimismo, se han realizado ensayos de flexión en tres puntos para determinar la resistencia a flexión y la deformación a rotura de los materiales composite (Figura 5.52). En la Tabla 5.17 se muestran los resultados obtenidos de los composites con velos de PA6 Ultramid modificados con 25% TiO<sub>2</sub> y sin modificar.

El análisis de los resultados de flexión muestra un aumento en la resistencia a flexión de los composites en los que se han incorporado los velos con respecto al composite de referencia, sin embargo, si se compara el efecto del velo modificado con un 25 % TiO<sub>2</sub> respecto al velo sin modificar, se aprecia que los valores obtenidos no varían significativamente. Al igual que veíamos anteriormente, los velos sobre las caras externa e interna del composite no parecen contribuir a una mejora de las propiedades.



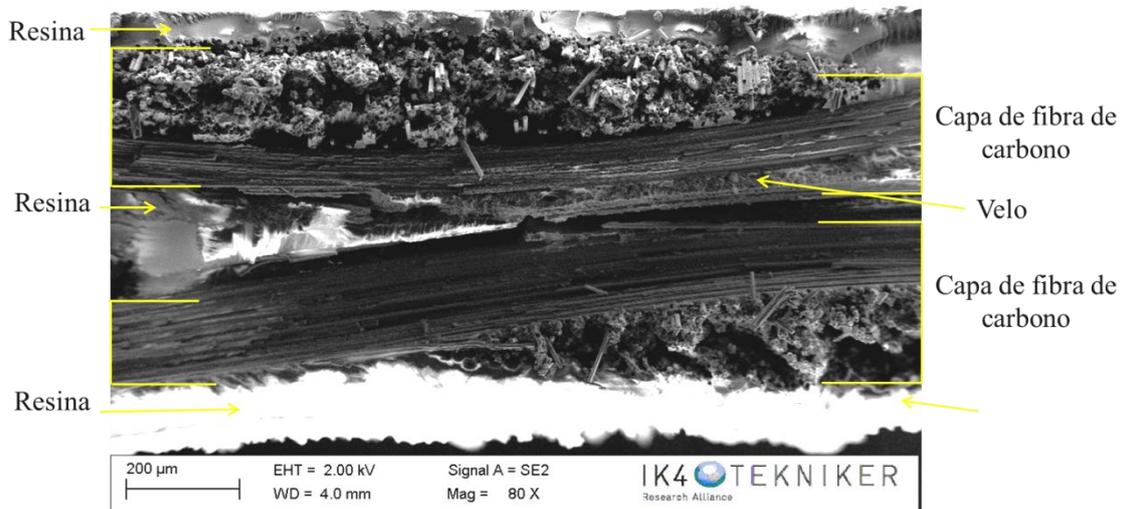
**Figura 5.52. Resultados de los ensayos de flexión.**

**Tabla 5.17. Resultados obtenidos de los ensayos de flexión de los composites sin modificar y modificados con velos de PA6 sin y con un 25 % de NPs de TiO<sub>2</sub>.**

	$\sigma_{max}$ (MPa)	Desv.est. (MPa)	$\delta_{max}$ (%)	Desv.est. (%)	% mejora
Referencia	375,5	33,2	2,2	0,2	
1velo PA6 Ultramid	449,5	10,8	2,1	0,0	19,7
3 velos PA6 Ultramid	415,4	23,8	2,1	0,2	10,6
1velo PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	468,1	32,5	2,2	0,2	24,6
3 velos PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	411,5	25,4	2,1	0,1	9,6

Las superficies de la rotura de las probetas tras el ensayo de flexión han sido caracterizadas mediante SEM.

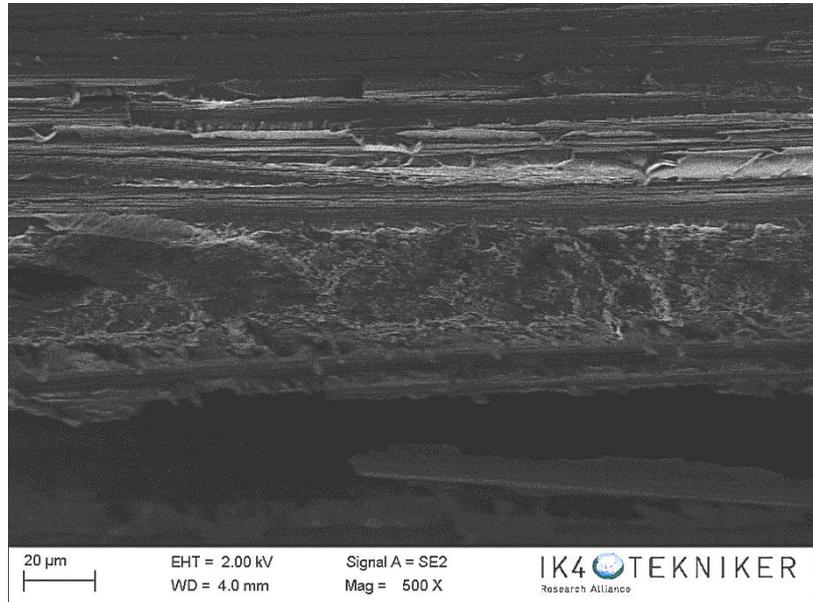
En la Figura 5.53 se muestra la micrografía de la muestra con un velo de PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>. Se distingue claramente la presencia de las fibras de carbono, de la resina y del velo interlaminar.



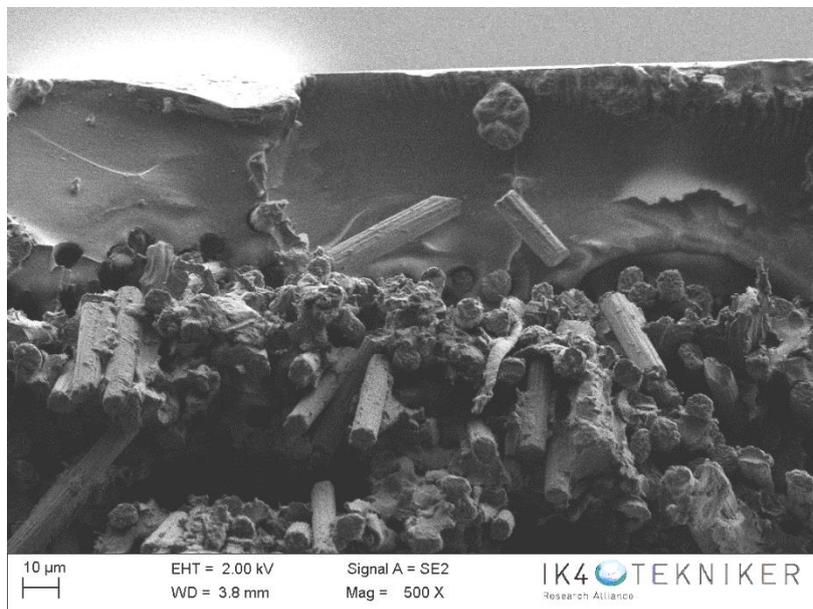
**Figura 5.53. Micrografías SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid + 25 %TiO<sub>2</sub>**

En la Figura 5.54 se muestra un aumento de la región del velo en el composite, estimándose que tiene un espesor de aproximadamente 20 µm. En la Figura 5.55 se observa que la adherencia fibra resina es similar a la presentada por los composites con velos de PA6 sin modificar, observándose en algún caso los huecos que han dejado las

fibras al romperse, así como las líneas de fractura de la matriz, evidenciando una fractura frágil.

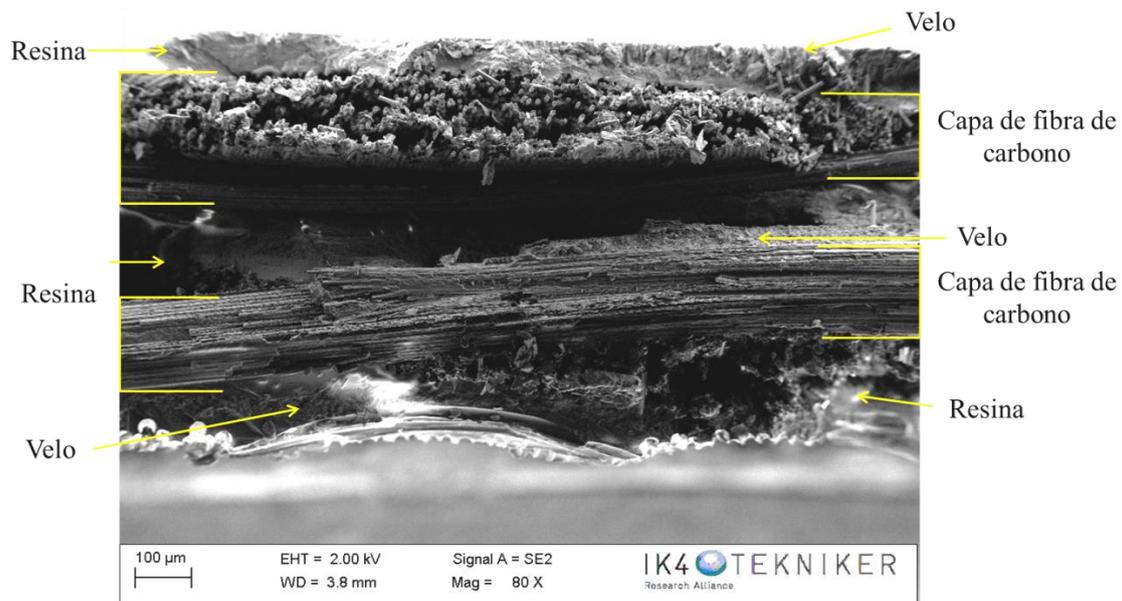


**Figura 5.54. Micrografías SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>.**



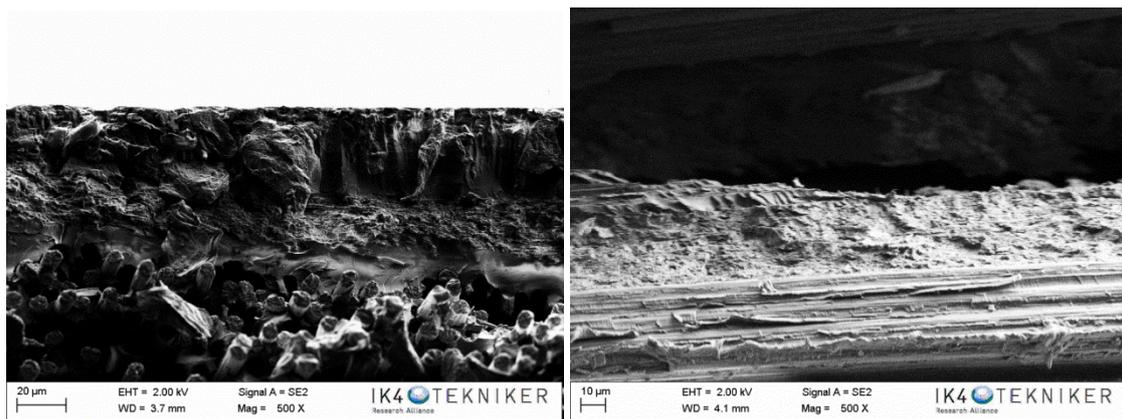
**Figura 5.55. Micrografía SEM del composite con un velo de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>.**

En la Figura 5.56 se muestra la micrografía SEM del composite con tres capas de velo PA6 + 25 % TiO<sub>2</sub>. En ella se distinguen claramente los velos de PA6 entre las capas de fibra de carbono.



**Figura 5.56. Micrografía SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>.**

En la Figura 5.57 se muestran los velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>, (uno de las capas exteriores y otro de la región interlaminar), estimándose que tienen un espesor de aproximadamente 20 μm. En el caso del velo externo podemos apreciar una capa de resina superior, lo que indica la coexistencia en el composite de zonas donde la parte más externa está formada por resina con zonas donde la parte más externa está formada por velo impregnado de resina.



**Figura 5.57. Micrografías SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>.**

A mayores aumentos, Figura 5.58, se observan las nanofibras del velo de PA6 Ultramid, apareciendo también agregados de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que se encuentran depositados sobre las nanofibras.



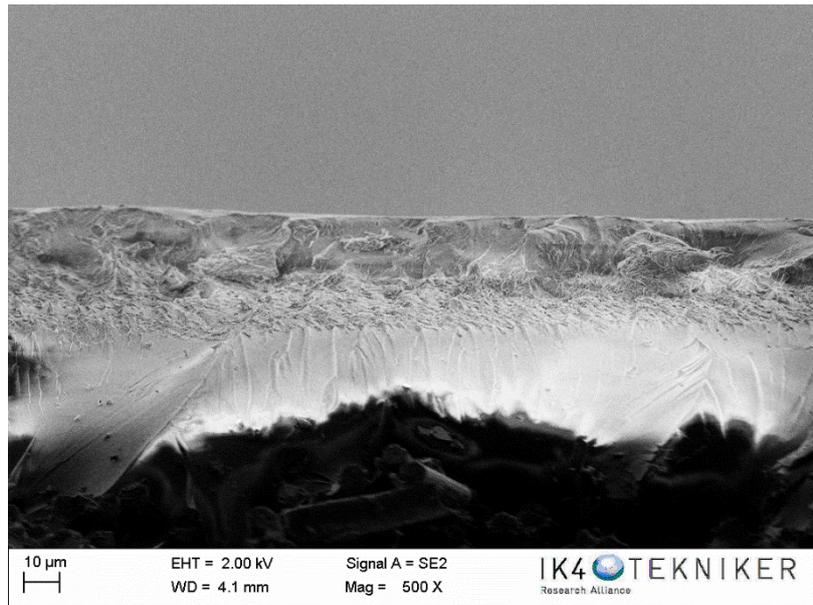
**Figura 5.58. Micrografía SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub>.**

Las probetas postcuradas a 200 °C han sido ensayadas para analizar las propiedades en flexión. La tendencia es similar a la observada para los composites curados a 90 °C. Como se ha comentado anteriormente, los valores observados en el composite postcurado son menores debido posiblemente a la influencia de la relajación  $\beta$  y a un menor empaquetamiento molecular para el sistema DGEBA-DDM.

Si observamos la micrografía SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> (Figura 5.59) se puede distinguir claramente el velo, por lo que, como en el caso anterior podemos concluir que la integridad del velo no ha cambiado y que el cambio en las propiedades mecánicas en flexión no es debido a un proceso de fusión del velo.

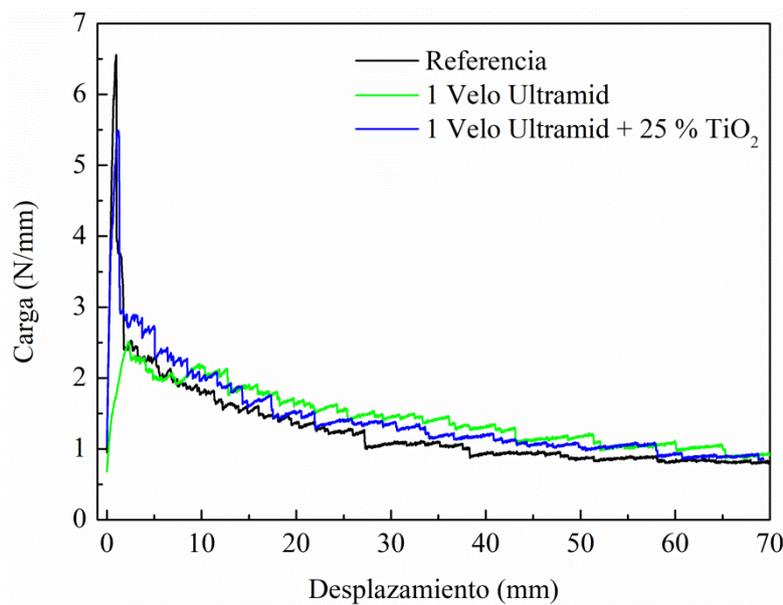
**Tabla 5.18. Resultados obtenidos de los ensayos de flexión de los composites postcurados sin modificar y modificados con velos de PA6 sin y con un 25 % de NPs de TiO<sub>2</sub>.**

	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Desv.est. (MPa)	$\delta_{\max}$ (%)	Desv.est. (%)	% mejora
Referencia	297,14	26,05	1,62	0,09	
1 velo PA6 Ultramid	388,15	17,50	2,02	0,07	30,6
3 velos PA6 Ultramid	342,75	10,18	2,05	0,16	15,3
1 velo PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	431,28	40,06	2,05	0,09	45,1
3 velos PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	365,42	15,51	2,09	0,11	23,0

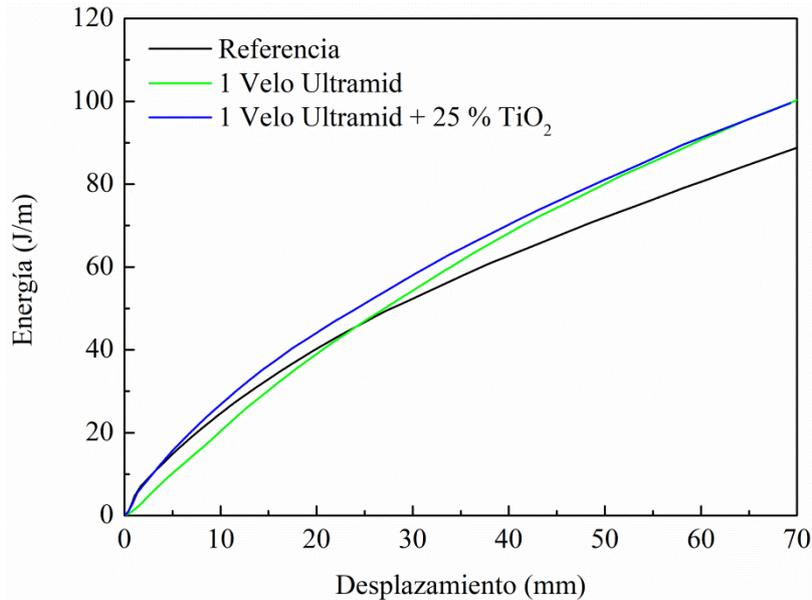


**Figura 5.59.** Micrografía SEM del composite con tres velos de PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> postcurado a 200 °C.

Los resultados experimentales de los ensayos  $G_{IC}$ , gráficas carga-desplazamiento y energía mecánica-desplazamiento, obtenidos para las probetas con los dos tipos de velos PA6, Ultramid y Ultramid 25 % TiO<sub>2</sub> así como los resultados de las probetas de referencia, se muestran en la Figura 5.60 y la Figura 5.61, respectivamente. Los valores de fuerza y energía mecánica se han normalizado a la anchura de la probeta.



**Figura 5.60.** Gráficas carga-desplazamiento obtenidas tras el ensayo de fractura en modo I.



**Figura 5.61. Graficas de energía mecánica en función del desplazamiento.**

En la Figura 5.60 se observa que el valor de carga del composite modificado con 25 % TiO<sub>2</sub> para desplazamientos menores a 8 mm, tienen una magnitud menor con respecto al composite de referencia, sin embargo esta diferencia es muy superior a la observada para el composite con el velo no modificado. Esta tendencia se confirma por la energía mecánica calculada mediante la integración del diagrama carga-desplazamiento.

En la Figura 5.61 se observa que la tendencia de la energía en el composite de referencia y el composite modificado con un 25 % TiO<sub>2</sub> es similar para desplazamientos menores de 5 m. A partir de aquí el composite con un 25 % TiO<sub>2</sub> soporta mayor tensión con respecto al composite de referencia.

En la Tabla 5.19 se muestran los resultados de fractura en modo I ( $G_{IC}$ ) de los composites. Como se ha observado, los composites con velos de PA6 Ultramid y Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> exhiben un valor de carga máxima que es inferior al valor del composite de referencia, aunque en el caso del composite con velo PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> esta diferencia es menor. Parece que cuando el velo se coloca en la interfase de apertura de grieta, el valor de tensión sostenible máxima es menor en comparación con el composite de referencia en un primer momento, sin embargo la carga máxima soportada por los composites con velos PA6 Ultramid y PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> es mayor al aumentar el desplazamiento.

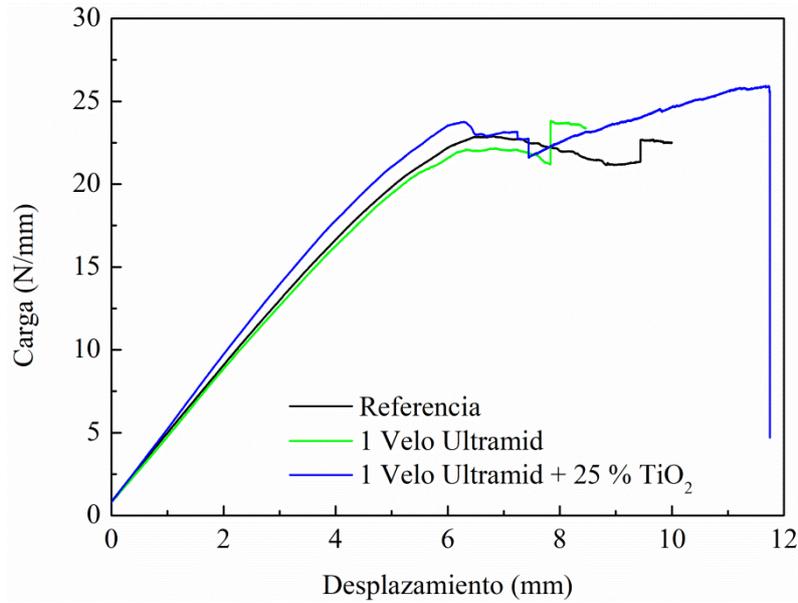
Asimismo, la presencia del velo en la interfase de apertura de grieta mejora la energía mecánica que se absorbe durante el ensayo de propagación de grieta. La presencia del velo contribuye a un incremento en la energía absorbida de, aproximadamente, 12 % para el composite con PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> con respecto al composite de referencia.

Se observa, finalmente, que la presencia del velo en la interfase tiene una influencia significativa en la velocidad de liberación de energía de deformación crítica; el valor de G<sub>IC</sub> en el caso de los composites con velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> es aproximadamente un 20 % y un 14 % mayor, respectivamente, en comparación con el composite de referencia.

**Tabla 5.19. Resultados obtenidos tras los ensayos de fractura en Modo I.**

Muestra	Carga máx (N/mm)	Desv est	Δ%	E <sub>mecánica</sub> (J/m)	Δ%	G <sub>IC</sub> (J/m <sup>2</sup> )	Desv est	% Mejora
Referencia	6,56	0,8		62,7		389	12,8	
PA6 Ultramid	2,50	0,1	62,9	68,1	8,6	466	72,9	20
PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	5,5	3,4	16,1	70,2	12,0	444	46,1	14

Los resultados experimentales de los ensayos G<sub>IC</sub>, gráficas carga-desplazamiento, obtenidos para las probetas con los composites con velos PA6, Ultramid y PA6 Ultramid modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>, así como los resultados de las probetas de referencia, se muestran en la Figura 5.62. Los valores de fuerza se han normalizado a la anchura de la probeta.



**Figura 5.62. Resultados experimentales de los ensayos de fractura modo II.**

En la Tabla 5.20, se recogen los valores de carga máxima y tenacidad a fractura interlaminar en modo II obtenidos para los composites ensayados.

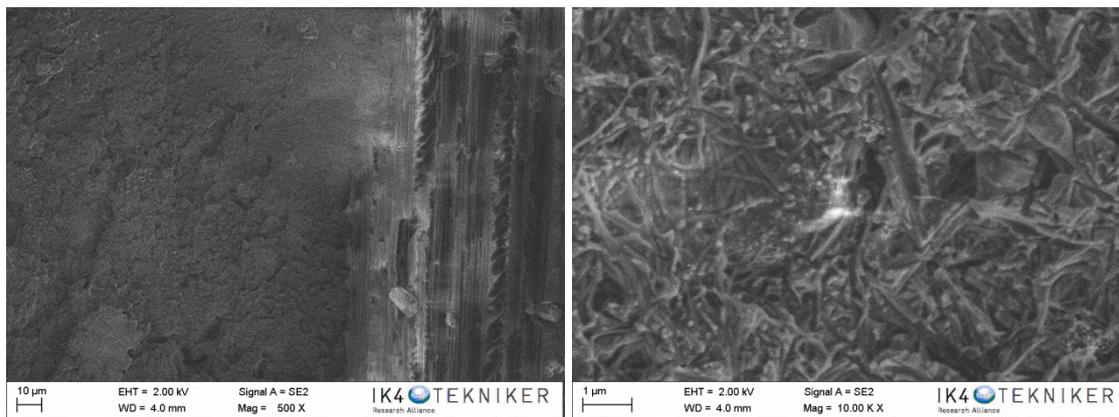
Se observa que la carga máxima alcanzada en el ensayo para el composite con velo PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> es superior a los valores de carga alcanzados por el composite de referencia y el composite con el velo Ultramid sin modificar. Así mismo, el valor de tenacidad a fractura inicial alcanzado es también superior para el composite con velo modificado con 25 % TiO<sub>2</sub>, obteniéndose una mejora de, aproximadamente, el 4 % respecto a la referencia. Parece que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que se han añadido al polímero de nanofibra tienen una pequeña influencia sobre la tenacidad a la fractura del composite.

**Tabla 5.20. Resultados obtenidos tras los ensayos de fractura en Modo II.**

<b>Muestra</b>	<b>Carga máx (N/mm)</b>	<b>Desv est</b>	<b>Δ%</b>	<b>G<sub>IC</sub> (J/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Desv est</b>	<b>% Mejora</b>
Referencia	22,7	2,7		2536	257	
PA6 Ultramid	22,1	1,4	2,6	2544	304	0,28
PA6 Ultramid + 25 % TiO <sub>2</sub>	24,0	3,8	5,7	2636	124	3,95

Cabría esperar una mayor mejora en las propiedades mecánicas de los composites preparados con velo de PA6 modificado con un 25 % de  $\text{TiO}_2$  respecto a los composites preparados con velo de PA6 Ultramid no modificado debido a la mayor cristalinidad del velo PA6 Ultramid modificado con  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el hecho de que no se observe esta mejora puede estar relacionado con que la fase cristalina predominante en el velo modificado con  $\text{TiO}_2$  es la fase  $\gamma$ , la cual es una fase menos estable que la fase  $\alpha$  (mayoritaria en el velo sin modificar).

Las probetas de material compuesto se han caracterizado también mediante el estudio de la superficie de fractura de la probeta tras el ensayo de fractura en modo II en el SEM, como se observa en la Figura 5.63. Al igual que anteriormente, se puede apreciar la presencia de zonas con velo y zonas donde se ve la fibra de carbono como consecuencia de que el velo ha quedado en la otra cara del composite tras la fractura. Un mayor aumento de la zona del velo permite ver las nanofibras individuales y en algunos puntos algunos aglomerados de  $\text{TiO}_2$ .

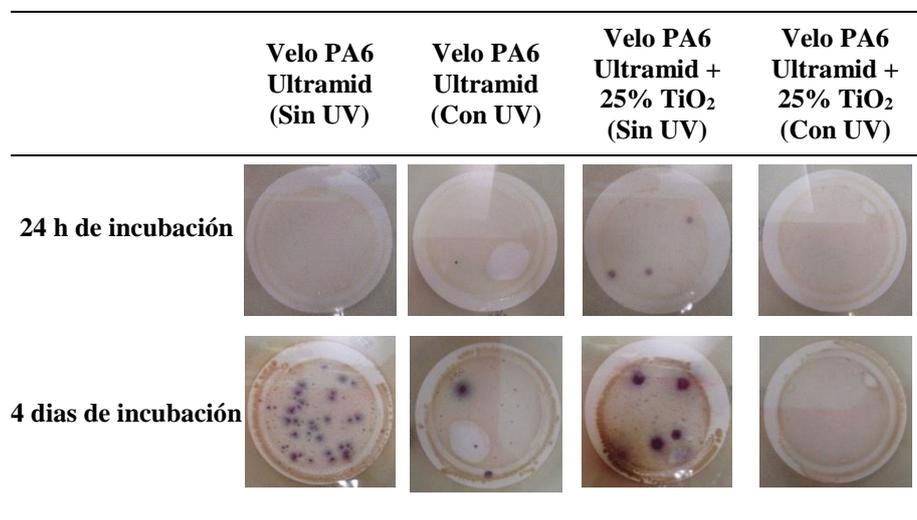


**Figura 5.63. Micrografías SEM de la superficie de fractura de la muestra del composites con velo PA6 + 25 %  $\text{TiO}_2$ .**

Para ver si la incorporación del  $\text{TiO}_2$  en el composite le dota al mismo de capacidad fotocatalítica, los diferentes materiales han sido puestos en contacto con diversos microorganismos y se ha estudiado la presencia de los mismos antes y después del proceso de fotocatalisis. Se ha preparado una solución artificial rica en microorganismos dopando agua desionizada con aguas fecales (aguas analizadas en IK4-Tekniker) para introducir una concentración de E.Coli y otras bacterias coliformes adecuada para su medida. Mediante el kit Microinstant ® CCA Coliforms Chromogenic Agar (ISO) se ha

estudiado la presencia de microorganismos en el agua en contacto con los materiales, siguiendo la norma UNE 149101.

Tanto los velos PA6 Ultramid y PA6 Ultramid + 25% TiO<sub>2</sub>, como los composites con 3 capas de cada uno de los dos tipos de velos, han estado en contacto con el H<sub>2</sub>O dopada durante 24 h, con y sin luz UV. Tras este tiempo, el agua es filtrada y el filtro es introducido en un cultivo, tal como se explica en la sección 2.1.13. En la Figura 5.64 se analiza primeramente el comportamiento de los velos. Como se puede observar, cuando el filtro está modificado con un 25 % de TiO<sub>2</sub> los microorganismos se eliminan del todo, en el caso de ser sometidos a radiación UV, manteniéndose los filtros libres de microorganismos tras 4 días de incubación.



**Figura 5.64. Ensayos antibacteria de los velos PA6 Ultramid y PA6 Ultramid modificado con un 25 % TiO<sub>2</sub>.**

Una vez demostrada, la eficiencia de los velos para la eliminación del E. Coli y otras bacterias coliformes, se ha estudiado si el velo mantiene dicha capacidad una vez incorporado en el composite. En la Figura 5.65 se muestra la apariencia final de los filtros que han filtrado el agua en contacto con los materiales tras 24 h y 4-6 días de incubación.

Los composites que incorporan los velos con TiO<sub>2</sub> eliminan las colonias de microorganismos al ser irradiados con luz UV, tal como se aprecia en los filtros tras 4 días de incubación.

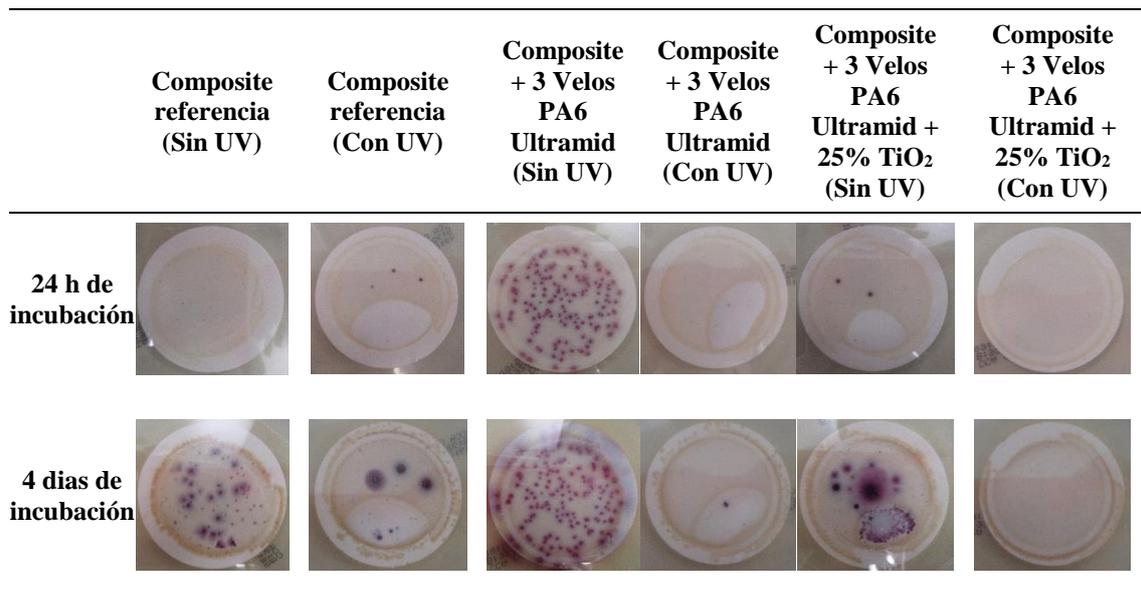
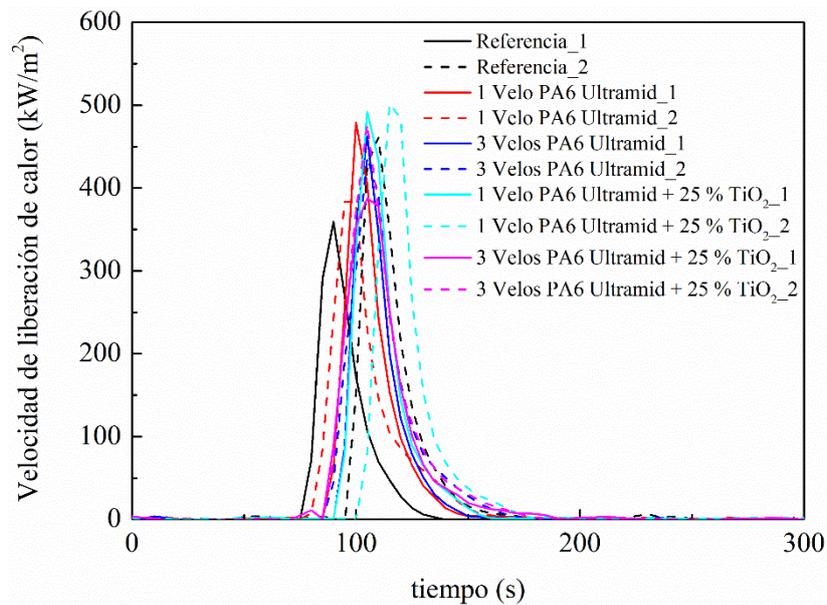


Figura 5.65. Ensayos antibacteriana de los composites con tres velos de PA6 Ultramid y PA6 Ultramid + 25 % TiO<sub>2</sub> y de referencia.

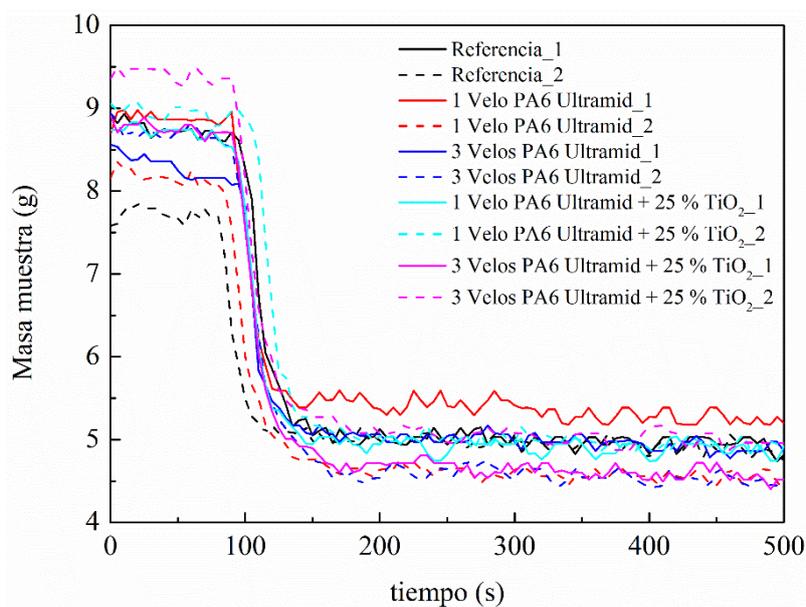
La probada capacidad antibacteriana de los composites permitiría ampliar su empleo en aplicaciones donde los materiales estén en contacto con microorganismos, como podría ser en aplicaciones marinas donde la presencia de fouling es un grave problema económico y de seguridad, o en aplicaciones relacionadas con el contacto con las personas, como podría ser el sector transporte.

Uno de los requerimientos más importantes para el empleo extendido de estos nuevos composites en el sector transporte, es que las modificaciones de los mismos no causen un impacto significativo en su comportamiento frente al fuego. Por ello, se ha evaluado el comportamiento frente al fuego de los materiales compuestos que incorporan velos y de los que incorporan velos nanoaditivados. Entre los sistemas preparados en este trabajo, se ha elegido analizar el comportamiento de los sistemas preparados con uno y tres velos de PA6 Ultramid, que nos dará información sobre la influencia de la presencia del velo en esta propiedad, y PA6 Ultramid modificada con un 25 % en peso de TiO<sub>2</sub>, lo cual arrojará luz a la influencia de este nanoaditivo en el comportamiento frente al fuego del composite.

En la Figura 5.66 se muestra la tasa de calor liberado, heat released rate (HRR), de las dos probetas ensayadas de cada uno de los materiales en función del tiempo y en la Tabla 5.21 se recogen los valores medios de la tasa de calor liberado, la temperatura del máximo del pico asociado a dicha liberación y el calor total liberado (THR). En la Figura 5.67 y en la Figura 5.68 se muestran además, la pérdida de masa de los composites y la producción total de humos durante el proceso de combustión, respectivamente.



**Figura 5.66. Velocidad de liberación de calor de los composites**



**Figura 5.67. Pérdida de masa de los composites.**

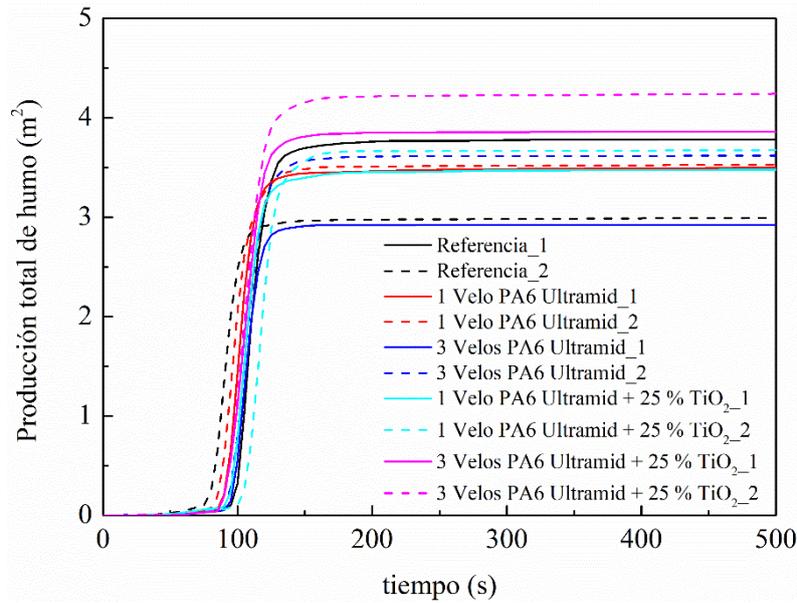


Figura 5.68. Producción total de humo de los composites.

Los termogramas de los composites de referencia y los que incorporan velos presentan un tiempo de ignición similar, ligeramente superior en los composites con velos, lo que indicaría un ligero retraso de estos sistemas en prenderse. También se observa un tiempo de tasa máxima de calor liberado (HRR) y de combustión total del composite similares, lo que indicaría que los velos no tienen un efecto negativo en estas propiedades. Sin embargo, se observa que la incorporación de los velos aumenta ligeramente el THR y el HRR indicando una menor resistencia a la llama, aunque este aumento no es significativo teniendo en cuenta la desviación obtenida en la repetición de los resultados. Tampoco se observan influencias reseñables debidas a la presencia del  $TiO_2$ .

Tabla 5.21. Valores medios de los parámetros del pico de HRR,  $t_{pico}$ ,  $t_{ig}$  y THR obtenidos en el ensayo frente a fuego realizado en cono calorimétrico.

Muestra	Pico medio HRR (kW/m <sup>2</sup> )	Desv est.	$t_{pico}$ (s)	$t_{ig}$ (s)	THR medio (MJ/m <sup>2</sup> )
Referencia	410,5	72,8	100,0	86	8,8
1 velo PA6 Ultramid	432,1	66,2	97,5	82,5	9,7
3 velos Pa6 Ultramid	449,8	18,3	105,0	90	10,0
1 velo PA6 Ultramid + 25 % $TiO_2$	496,7	5,8	110	96,5	10,7
3 velos PA6 Ultramid + 25 % $TiO_2$	432,2	63,3	105	87,5	11,6

La escasa influencia de los velos en el comportamiento ante el fuego de los composites estaría justificada por el bajo espesor de los velos y su bajo peso respecto a la masa total del composite. Es de resaltar, que el hecho de que la inclusión de velos de material termoplásticos, que a priori presentan peores propiedades que los materiales termoestables, no deteriore significativamente las propiedades al fuego del composite de referencia, permitirá un uso extendido de estos materiales en el sector transporte u en otros donde la seguridad de personas esté comprometida.

## **5.5. CONCLUSIONES**

El estudio realizado sobre la incorporación de velos termoplásticos de poliamida fabricados por electrospinning en un composite conceptual basado en resina epoxi y fibra de carbono ha permitido corroborar el gran potencial de los velos para ser empleados como refuerzo interlaminar. Los velos de nanofibras de PA6 se integran fácilmente en el composite final, no teniendo ningún efecto significativo en el proceso de producción de los composites.

Desde el punto de vista del comportamiento mecánico del material compuesto, se produce una mejora de hasta un 42 % en la resistencia a flexión, un 44 % en  $G_{IC}$  y un 17 % en  $G_{IIC}$ , según la tipología del velo y la configuración de velos en el composite. Los mejores resultados se obtienen cuando se incorpora un velo termoplástico de poliamida en el plano intermedio del composite conceptual. La incorporación de tres velos, uno en el plano intermedio y dos en las caras exteriores, no muestra un porcentaje de mejora superior al observado en las muestras de un solo velo. Incluso podría decirse que muestra una tendencia a la disminución del grado de mejora observado. Esto es debido a que el principal mecanismo que conduce a las mejoras observadas es la capacidad de los velos interlaminares de detener el avance de la grieta. Esta mejora significativa se produce sin aumentar el peso del composite, ya que se emplean velos con una densidad de área entre 1,4 y 2,2 g/m<sup>2</sup>.

La segunda conclusión de este trabajo está relacionada con la naturaleza y características que debe tener el material termoplástico de partida a partir del que se fabrica el velo por electrospinning. En este trabajo se han estudiado dos poliamidas 6,

de muy diferente naturaleza, cristalinidad y propiedades mecánicas, dado que han sido diseñadas para aplicaciones muy diferentes y no expresamente para la fabricación de velos a emplear como material interlaminar en la mejora de composites poliméricos reforzados con fibra de carbono. El estudio permite concluir que la elección de termoplásticos técnicos con elevadas propiedades mecánicas y cristalinidad podría garantizar un incremento en el grado de mejora mayor que polímeros diseñados para aplicaciones textiles o fibrilares.

Este trabajo ha mostrado la capacidad de los velos modificados con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de dotar a los composites con propiedades antibacterianas cuando son irradiados con luz UV. Además, estos velos mejoran ligeramente las propiedades mecánicas de los composites aumentando un 45 % la resistencia a la flexión, un 14 % en  $G_{IC}$  y un 4 % en  $G_{IIC}$ , respecto al material de referencia, sin afectar negativamente a la resistencia frente al fuego de los composites.



# Capítulo 6

---

## Conclusiones generales



En este capítulo se resumen las conclusiones derivadas de los distintos estudios que se han realizado en esta tesis doctoral. Además se presentan las perspectivas de futuro que se han planteado al finalizar este trabajo.

El principal objetivo que nos habíamos planteado en este trabajo de investigación era intentar mejorar las prestaciones de materiales compuestos abordando algunos de los problemas asociados al procesado de estos materiales, especialmente los de estructura gruesa.

Uno de los principales problemas a los que el fabricante se enfrenta a la hora de fabricar un material compuesto de gran espesor es el control de la generación de gradientes de temperatura y de grado curado a través del espesor de la pieza. Esto puede conllevar al desarrollo de tensiones residuales en la pieza fabricada, lo cual puede tener un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos al inducir delaminaciones, distorsiones e iniciaciones de grietas. Otro de los problemas presentes en los materiales compuestos es la fragilidad de las matrices epoxídicas utilizadas para su fabricación. Una de las aproximaciones estudiadas para intentar atajar el problema es la aditivación de estas matrices para intentar mejorar su tenacidad. Por otro lado, la modalidad de fallo más común en los materiales compuestos reforzados con fibra tiene que ver con la pobre resistencia a la delaminación.

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación son las siguientes:

- Se ha propuesto un modelo fenomenológico que describe el comportamiento autocatalítico de la reacción epoxi-amina y que proporciona un ajuste adecuado de la región cinéticamente controlada.
- Se ha desarrollado un modelo basado en elementos finitos capaz de predecir la transferencia de calor en los sistemas estudiados. Este modelo ha demostrado ser una poderosa herramienta para la optimización de parámetros de curado, tales como la temperatura, con el objetivo de evitar alcanzar temperaturas cercanas a la de degradación del sistema.
- Se ha estudiado el efecto de la incorporación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sobre una matriz epoxi-amina, observándose que la presencia de

grupos funcionales en la superficie de las láminas de grafeno es capaz de crear una interacción química con los grupos epoxi que conlleva a la obtención de una red mejor reticulada y más rígida, alcanzando así mejoras en el módulo de almacenamiento para los composites modificados. Además de esta mejora en las propiedades mecánico-dinámicas se ha comprobado que la presencia de estos grupos funcionales también tiene un efecto sobre la cinética de curado del sistema, siendo este efecto más importante en el caso de GO, y aumentando su efecto al aumentar la concentración del mismo en la matriz.

- Se ha estudiado el efecto de la incorporación de velos de nanofibras de poliamida 6 obtenidos mediante electrospinning, como refuerzo interlaminar en materiales compuestos de fibra de carbono sobre el comportamiento a la delaminación del composite.
- Se ha puesto de manifiesto que la incorporación de velos da lugar a una mejora considerable de las propiedades mecánicas de los composites de fibra de carbono, sin un aumento apreciable del peso del composite dado el pequeño gramaje de los velos. Esta mejora varía en función de las propiedades de la PA6 seleccionada y parece estar relacionada con la diferente naturaleza, propiedades mecánicas y el grado de cristalinidad de la PA6 .
- Se han analizado los efectos de la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en el velo sobre las propiedades mecánicas de los composites, así como su comportamiento frente al fuego y frente a la presencia de microorganismos. De forma general se mejoran ligeramente las propiedades, sin perjudicar al comportamiento frente al fuego. Además, estas nanopartículas dotan al composite de capacidad antibacteriana bajo luz UV.

### **Futuras líneas de investigación**

Los resultados obtenidos en este trabajo respecto a la aplicación de modelos de transferencia de calor basados en elementos finitos muestran la necesidad de mejorar la precisión de los mismos para describir el comportamiento de la resina, principalmente cuando se estudian sistemas de elevado espesor. Además, se debería validar el modelo desarrollado para describir el curado de composites de fibra de carbono, así como para describir el curado de sistemas aditivados con nanopartículas.

Por otro lado, teniendo en cuenta las buenas propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de los nanocomposites basados en óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido y las excelentes propiedades mecánicas de los composites de fibra de carbono reforzados con velos de PA6, una de las líneas de investigación a seguir sería el análisis de la combinación de ambas estrategias para conseguir composites con propiedades mejoradas.

Una de las principales contribuciones del trabajo desarrollado es que abre nuevas líneas de investigación en el área de los composites. La posibilidad de dotar a los composites con nuevas funcionalidades gracias a la incorporación de velos aditivados con nanopartículas, además de permitir el desarrollo de composites antibacterianos, podría permitir desarrollar materiales que disipen mejor la carga electrostática, que conduzcan la electricidad a través del espesor, que disipen el calor, que bloqueen una radiación de onda específica, que se autorreparen, etc. simplemente seleccionando los aditivos del velo adecuados y sin afectar a los procesos de fabricación de los composites. Todo ello, mejorando las propiedades mecánicas del compuesto y sin ni afectar al peso final del material.



## ANEXO I

La presente Tesis Doctoral ha dado lugar a los siguientes resultados:

**Publicaciones**

C. Monteserín, M. Blanco, E. Aranzabe, A. Aranzabe, J.L. Vilas, “Effects of graphene oxide and chemically reduced graphene oxide on the curing kinetics of epoxy amine composites,” *Journal of applied polymer science*, 134, 44803-44816 (2017).

C. Monteserín, M. Blanco, E. Aranzabe, A. Aranzabe, J. M. Laza, A. Larrañaga-Varga, J.L. Vilela, “Effects of Graphene Oxide and Chemically-Reduced Graphene Oxide on the Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Amine Composites,” *Polymers*, 9, 449-465 (2017).

C. Monteserín, M. Blanco, J.M. Laza, E. Aranzabe, J.L. Vilas, “Thickness effect on the generation of temperature and curing degree gradients in epoxy-amine thermoset systems.” (En revisión)

C. Monteserín, M. Blanco, A. Perez, N. Murillo, J. Galloso, J.M. Laza, E. Aranzabe, J.L. Vilas, “Effect of different types of electrospun polyamide 6 nanofibres on the mechanical properties of a carbon fibre/epoxy composites.” (Enviado)

C. Monteserín, M. Blanco, A. Pérez, N. Murillo, J. Galloso, J.M. Laza, E. Aranzabe, J.L. Vilas, “Modification of carbon fibre/epoxy composites properties by the incorporation of nanoparticles functionalized electrospun polyamide 6 veils.” (En preparación)

**Ponencias en congresos**

C. Monteserín, J. Pujana, M. Blanco, A. Marcaide, A. Aranzabe, J.L. Vilas, J. M. León, “Optimization of the curing process of epoxy resin,” XIII Reunión del grupo especializado de polímeros (GEP) de la RSEQ y RSEF. Septiembre 2014, Girona España.

C. Monteserín, M. Blanco, I. Rodríguez, E. Aranzabe, J.L. Vilas, “Effects of graphene and graphene oxide on the curing kinetics of epoxy amine composites,” 11th Nanosmat International conference on surfaces, coatings and nanostructured materials (NANOSMAT), Septiembre 2016, Aveiro, Portugal.

### **Patentes**

“Filtros inteligentes con propiedades mejoradas en eficiencia de filtración y antibacterianas de aplicación en aire (fabricados mediante electrospinning y solgel)”

Solicitantes: Fundación Tekniker (50%) y Fundación Tecnalia Research and Innovation (50%). (En redacción)