

V.García-Martínez^a, M.R. Gude^a, S. Calvo^a, A.Ureña^b^a FIDAMC, Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos, Avda. Rita Levi-Montalcini 29, Getafe, Madrid, España^b Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

Efecto de la adición de nanoláminas de grafeno en las propiedades de laminados de fibra de carbono y benzoxacina

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

Palabras clave:

Nanoláminas de grafeno

Benzoxacina

Fibra de carbono

Propiedades de transporte

Propiedades mecánicas

En este trabajo se estudia el efecto que tiene la adición de nanopartículas de grafeno (GNPs) en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales compuestos de fibra de carbono. Las GNPs se han introducido en una matriz benzoxacina y se han fabricado nanocomposites con un 0.5 y 2 % en peso de nanoláminas de grafeno. Se ha evaluado el efecto de este nanorrefuerzo en las propiedades mecánicas, así como en la conductividad térmica y eléctrica de la benzoxacina. Los materiales compuestos de fibra de carbono han sido fabricados por infusión de resina líquida (LRI) empleando los dos nanocomposites preparados. La fabricación con la muestra que contiene un 2% de GNPs presentó problemas de filtración que impidieron su caracterización. Para el laminado con un 0.5 % de nanorrefuerzo se obtiene un incremento de la conductividad tanto térmica como eléctrica respecto al panel con benzoxacina sin modificar.

Effect of graphene nanoplatelets addition in benzoxazine carbon fiber laminates properties

ABSTRACT

Keywords:

Graphene nanoplatelets

Benzoxazine

Carbon fiber

Transport properties

Mechanical properties

In this work, the effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition in the mechanical, thermal and electrical properties of carbon fiber composites was studied. GNPs were incorporated into benzoxazine matrix and nanocomposites with a 0.5 and 2 wt.% of graphene nanoplatelets were manufactured. The effect of this nanoreinforcement in benzoxazine mechanical properties as well as in its thermal and electrical conductivity was evaluated. Carbon fiber composites has been manufactured by means of liquid resin infusion (LRI) technique using the nanocomposites prepared. The manufacturing process with the nanocomposite containing a 2 wt.% of GNPs presented some filtration problems which hindered its characterization. The laminate with a 0.5wt.% of nanoreinforcement showed an increase in both thermal and electrical conductivity regarding to the panel with unmodified benzoxazine.

1 Introducción.

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono (CFRP) han ido aumentando su campo de aplicación, especialmente en aquellos sectores en los que el bajo peso es esencial, como son por ejemplo la industria aeroespacial y la aeronáutica [1]. A pesar de su elevada resistencia, módulo de Young, baja densidad y coste razonable [2], su uso se ve limitado en aquellas aplicaciones en la que es necesaria una elevada conductividad térmica o eléctrica.

Recientemente, la incorporación de nanorrefuerzos, ya sea en la matriz polimérica o en la fibra de carbono, ha desencadenado un gran interés, puesto que permite la obtención de materiales multifuncionales con un potencial campo de aplicaciones que los materiales compuestos convencionales no pueden ofrecer [3]. Las nanoláminas de grafeno (GNPs), que son partículas formadas por varias láminas de grafeno apiladas, han emergido como potenciales nanorrefuerzos para la obtención de materiales multifuncionales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, excepcional conductividad térmica y eléctrica, además de sus buenas propiedades barrera [4]. Uno de los parámetros más importantes a la hora de obtener materiales compuestos reforzados con GNPs, es conseguir una buena dispersión del nanorrefuerzo, ya que debido a la fuerzas de Van de Waals e interacciones π - π entre las nanoláminas de grafeno, éstas tienen gran tendencia a formar aglomerados.

En este trabajo, una resina basada en benzoxacina se ha dopado con GNPs y, posteriormente, ha sido empleada para la fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono empleando la técnica de LRI. Se han realizado diferentes ensayos mecánicos, así como medidas de conductividad térmica y eléctrica, tanto de los nanocomposites GNPs/benzoxacina como los materiales compuestos para examinar el efecto de la adición del nanorrefuerzo en la mismas.

2 Experimental.

2.1 Materiales y procesos de fabricación.

Como matriz para la fabricación de materiales compuestos se ha utilizado una resina termoestable basada en benzoxacina (Bz) que ha sido suministrada por Henkel Corporation. Con objeto de mejorar sus propiedades, esta resina ha sido modificada con nanoláminas de grafeno tipo xGnP® M-15 suministradas por XG-Sciences, cuyo tamaño lateral es de 15 μm y espesor aproximado de 6 nm. La caracterización de estas nanopartículas se ha llevado a cabo en trabajos anteriores [5].

Para la fabricación de materiales compuestos se empleó un tejido fibra de carbono tipo satén (5H) con un espesor de 0.37 mm y un gramaje de 370 g/m².

2.1.1 Preparación de nanocomposites benzoxacina/grafeno.

Para incorporar las nanoláminas de grafeno en la matriz polimérica, se utilizó una calandra de tres rodillos EXAKT 80E

(Exakt Advanced Technologies GmbH) Se realizaron siete pasadas variando el gap entre rodillos desde 120 hasta 15 μm [6] y, posteriormente, las mezclas se desgasificaron empleando vacío. Se prepararon mezclas con un 0.5 (BzGNP-0.5) y 2 % en peso (BzGNP-2) de nanopartículas de grafeno.

2.1.2 Fabricación de materiales compuestos.

La fabricación de los laminados de fibra de carbono y benzoxacina modificada con GNPs se llevó a cabo mediante LRI, empleado seis capas de tejido, todas ellas colocadas en dirección cero. Estos laminados se curaron en estufa, de acuerdo con el ciclo de curado recomendado por el fabricante de la resina. Se fabricaron tres laminados, uno de referencia con la benzoxacina sin modificar (P-GNP-0) y otros dos con un 0.5 (P-GNP-0.5) y 2% (P-GNP-2) en peso de nanoláminas de grafeno en la matriz polimérica.

2.2 Técnicas de caracterización.

El grado de dispersión de las nanopartículas de grafeno en la matriz benzoxacina se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *Philips Nova NanoSEM FEI 230*.

Se realizaron ensayos dinamo-mecánicos a los nanocomposites utilizando un equipo modelo Q800 de TA Instruments.

Para determinar el efecto de la adición de GNPs en las propiedades mecánicas de los nanocomposites y de los CFRP se llevaron a cabo ensayos de tracción empleando una máquina universal de ensayos *MTS modelo 370.10*, junto con un extensómetro de espesores *Epsilon*. Además, también se estudió el comportamiento de los laminados de fibra de carbono a cortadura interlaminar (ILSS) utilizando una máquina universal de ensayos *Zwick / Roell Z010* equipada con una célula de carga de 10kN.

La conductividad térmica de los nanocomposites se midió con un equipo *Hot Disk TPS-2500*, mientras que para los laminados de fibra de carbono se empleó un medidor de flujo de calor *TA Instruments FOX 50*.

Finalmente, la conductividad eléctrica de todos los materiales fabricados fue determinada mediante una unidad fuente-medidor *Keithley 2410*, empleando el método de medida de cuatro hilos.

3 Resultados.

3.1 Grado de dispersin de las GNPs.

La selección de un método de dispersión adecuado es uno de los puntos clave en la preparación de nanocomposites GNPs/polímero, ya que la mejora en las propiedades finales de los mismos, depende en gran medida de la calidad de la dispersión y del grado de exfoliación del nanorrefuerzo [7]. Las superficies de fractura criogénica de los nanocomposites se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido. En ellas se observó una distribución de las nanopartículas de grafeno relativamente uniforme, aunque tal y como se aprecia



en la **Figura 1** se encontraron zonas dominadas por agrupamientos de nanoláminas de tamaño variable.

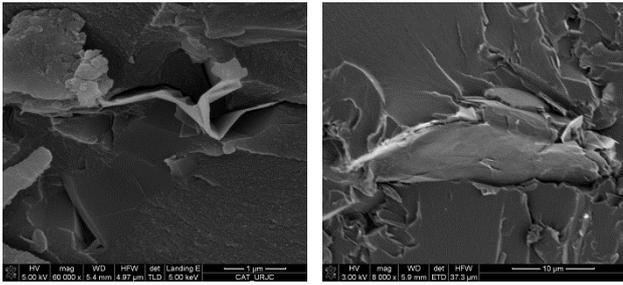


Figura 1. Micrográficas SEM de los nanocomposites con: 0.5 % (izda) y 2 % (dcha.) en peso de GNPs.

3.2 Caracterización de los nanocomposites GNPs/benzoxacina.

3.2.1 Comportamiento mecánico.

Con el fin de poder determinar cómo afecta la adición de las nanoláminas de grafeno a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la benzoxacina, se realizaron ensayos de DMA a todas las muestras. El valor de T_g ha sido calculado como el máximo de la curva de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) frente a temperatura. Los resultados (**Figura 2**) muestran un ligero descenso de la temperatura de transición vítrea en todos los nanocomposites, probablemente causado por una débil interacción entre las nanopartículas de grafeno y la resina, ya que si existiera una buena interacción, el movimiento de las cadenas poliméricas se vería limitado [8].

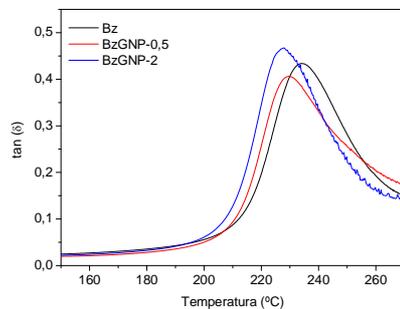


Figura 2. Curvas de $\tan(\delta)$ frente a la temperatura para la benzoxacina y sus nanocomposites.

Por otra parte, la resistencia a tracción de la benzoxacina sin modificar fue de 46.3 MPa, mientras que el módulo de Young alcanzó valores de 4.5 GPa. La adición de GNPs provoca un aumento de la resistencia entorno al 38 % para BzGNP-0.5 y de un 23 % para BzGNP-2; sin embargo, el módulo de Young apenas varía al añadir nanoláminas de grafeno a la resina.

3.2.2 Propiedades térmicas y eléctricas.

La adición de nanoláminas de grafeno provoca un aumento en la conductividad térmica y eléctrica de la benzoxacina (inicialmente aislante), más marcado cuanto mayor es la cantidad de nanorrefuerzo en la matriz (**Figura 3**). Con un 2 % de GNPs se alcanzan valores de conductividad térmica de 0.33 W/mK y la conductividad eléctrica aumenta hasta 2.5×10^{-1} S/m.

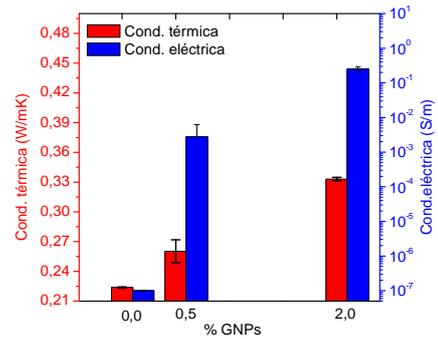


Figura 3. Conductividad térmica y eléctrica de los nanocomposites

3.3 Propiedades de los laminados de fibra de carbono y benzoxacina con GNPs.

Los nanocomposites GNPs/benzoxacina se emplearon para la obtención de paneles planos de fibra de carbono. Tanto el panel de referencia (con benzoxacina sin modificar) como el que contiene un 0.5 % de GNPs en la matriz se fabricaron sin ningún problema. Sin embargo, el laminado fabricado con benzoxacina modificada con un 2 % de GNPs presentó zonas secas a las que la resina no había llegado. Esto es debido a que la adición de nanorrefuerzos a matrices poliméricas provoca un aumento de su viscosidad que favorece la aparición de problemas de filtración a través de los intersticios del tejido de fibra de carbono [9]. Como consecuencia de esto, solo se ha podido llevar a cabo la caracterización del laminado de referencia y el que contiene un 0.5 % de nanopartículas de grafeno.

3.3.1 Propiedades mecánicas de los CFRP.

En primer lugar, se realizaron ensayos de tracción y cortadura interlaminar para comprobar el efecto que tiene la presencia de GNPs en las propiedades mecánicas de los laminados de fibra de carbono. En los ensayos de tracción se observó una pequeña disminución de la resistencia (en torno al 3 %) para P-GNP-0.5, mientras que el módulo de Young de este laminado aumenta ligeramente respecto a P-GNP-0. Por otra parte, en los resultados de los ensayos de ILSS se apreció un leve aumento de la resistencia a cortadura, de 51 MPa (panel de referencia) a 53 MPa para P-GNP-0.5.

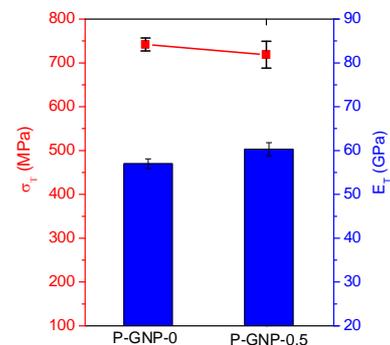


Figura 4. Resistencia a tracción y módulo de Young para los laminados.

3.3.2 Conductividad térmica y eléctrica de los CFRP.

La conductividad térmica del laminado con benzoxacina modificada con grafeno alcanzó un valor de 0.27 W/mK, lo que



supone un aumento del 43 % con respecto al laminado de referencia, cuya conductividad térmica es 0.19 W/mK.

Asimismo, la introducción de GNPs en la matriz de los CFRP provoca aumento de la conductividad eléctrica, tanto en el plano (eje X/Y) como a lo largo del espesor (eje Z) del laminado. En la **Figura 5** se muestran los resultados de los ensayos de conductividad eléctrica. El mayor incremento en esta propiedad se produce a lo largo del espesor del panel (173 %), lo cual demuestra la presencia de GNPs en todas las capas de laminado que favorecen la formación de caminos conductores en el mismo [10]. Aunque en la dirección del plano, esta propiedad está influenciada por la fibra de carbono que es conductora; se observó también un aumento del 63 % en P-GNP-0.5 respecto al panel de referencia.

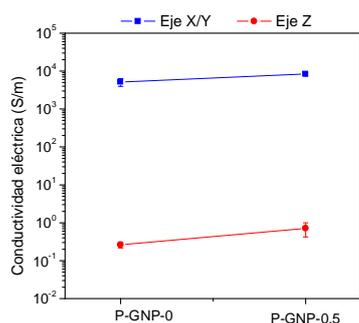


Figura 5. Conductividad eléctrica de los laminados en el plano (eje X/Y) y a través del espesor (eje Z).

4 Conclusiones

Se han fabricado laminados de fibra de carbono con matriz benzoxacina dopada con nanoláminas de grafeno. La adición de GNPs provoca una mejora de las propiedades mecánicas, así como un aumento de la conductividad térmica y eléctrica de la benzoxacina.

Cuando estos nanocomposites se emplean para la fabricación de laminados de fibra de carbono, la mejora de propiedades obtenidas en los nanocomposites se transfiere al material compuesto. Con un 0.5 % de GNPs en la matriz se produce un incremento de la conductividad eléctrica, tanto en el plano como en el espesor, así como de la conductividad térmica del material compuesto.

5 Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Henkel Corporation el suministro de la resina utilizada en este trabajo de forma gratuita, y al Instituto IMDEA Materiales permitir el uso del equipo Hot Disk.

6 Referencias

[1] W. Qin, F. Vautard, L.T. Drzal, J. Yu, Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber-matrix interphase, *Compos. Part B Eng.*, 69 (2015) 335–341.

[2] H. Cai, A.J. Aref, On the design and optimization of hybrid carbon fiber reinforced polymer-steel cable system for cable-stayed bridges, *Compos. Part B Eng.*, 68 (2015) 146–152.

[3] M.T. Kim, K.Y. Rhee, J.H. Lee, D. Hui, A.K.T. Lau, Property enhancement of a carbon fiber/epoxy composite by using carbon nanotubes, *Compos. Part B*, (2011).

[4] H. Wu, L.T. Drzal, Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties, *Carbon*, 50 (2012) 1135–1145.

[5] V.García, M.R.Gude, A.Ureña. Dispersión y caracterización de una resina benzoxacina nanorreforzada con grafeno. XI Congreso Nacional de materiales compuestos MATCOMP15, 2015, Madrid, España.

[6] S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Compos. Sci. Technol.*, 86 (2013) 185–191.

[7] L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon*, 60 (2013) 16–27.

[8] K.-H. Liao, S. Aoyama, A.A. Abdala, C. Macosko, Does Graphene Change Tg of Nanocomposites?, *Macromolecules*, 47 (2014) 8311–8319.

[9] H. Zhang, Y. Liu, S. Huo, J. Briscoe, W. Tu, O.T. Picot, A. Rezai, E. Bilotti, T. Peijs, Filtration effects of graphene nanoplatelets in resin infusion processes: Problems and possible solutions, *Compos. Sci. Technol.*, 139 (2017) 138–145.

[10] Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, J. Li, Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites, *Sensors*, 11 (2011) 10691–10723.

