

J.M. Vázquez-Moreno^a, R. Sánchez-Hidalgo^b, E. Sanz-Horcajo^a, J. Viña^c, R. Verdejo^a, M.A. López Manchado^a

^aInstituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/ Juan de la Cierva, 3 28006-Madrid

^bInstituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

^cUniv Oviedo, Departamnto de Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Gijón 33203-Asturias

Materiales Compuestos Jerárquicos

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:

Jerárquico

Grafeno

Infusión

Fibra carbono

Los plásticos reforzados con fibra continua (FRP) se utilizan extensamente como elementos estructurales en una gran variedad de sectores, como el civil, transporte, energía, o marina, entre otros, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y bajo peso. Sin embargo, su relativa debilidad a la compresión y propiedades interlaminares limita su campo de aplicación. Por ello, ha surgido un creciente interés en el desarrollo de materiales compuestos jerárquicos o multiescalares, en los que un refuerzo con dimensiones nanométricas se introduce en los FRP convencionales.

La mayoría de los trabajos se han centrado en el uso de los nanotubos de carbono (CNTs) debido a sus extraordinarias propiedades intrínsecas. Además de sus buenas propiedades mecánicas, los CNTs poseen excelentes propiedades eléctricas y térmicas, lo que les convierte en un material atractivo como refuerzo de matrices poliméricas. Los CNTs proporcionan refuerzo intralaminar e interlaminar, mejorando así, la resistencia a la delaminación y las propiedades en dirección al espesor, sin por ello, comprometer las propiedades en la dirección al plano.

En los últimos años, ha surgido un gran interés en el uso del grafeno como refuerzo de nanocompuestos poliméricos. Con respecto a los CNTs, el grafeno presenta ventajas como un menor coste, mayor área superficial y mayor facilidad de procesado. El grafeno se dispersa más fácilmente en la resina y provoca un menor aumento de la viscosidad, lo cual facilita la impregnación de las fibras.

En este trabajo, se analiza la fabricación y caracterización de materiales compuestos jerárquicos de resina epoxi y fibra de carbono continua reforzado con grafeno como fase nanométrica, mediante el proceso de infusión de resina asistida por vacío.

Hierarchical Composite Materials

ABSTRACT

Keywords:

Hierarchical

Graphene

Infusion

Carbon fiber

Conventional continuous fiber reinforced polymer composites (FRP) have extensively been used as structural elements in a myriad of sectors, such as civil, transport, energy and marine, among other, due to their superior mechanical properties, low weight and ease of processing. However, the relatively weak compression and interlaminar properties of these composites limit their application field. Interest is, therefore, growing in the development of hierarchical or multiscale composites, in which, a nanoscale filler reinforcement is utilized to alleviate the existing limitations associated with the matrix dominated properties.

The majority of the work has focused on carbon nanotubes, CNTs due to their extraordinary intrinsic properties. In addition to their outstanding mechanical properties, CNTs possess excellent electrical and mechanical properties, making them attractive materials as reinforcement for polymer matrices. CNTs provide both intralaminar and interlaminar reinforcement, thus improving delamination resistance and through thickness properties, without compromising in-plane performance.

In recent years, there has been an increasing interest in the use of graphene as reinforcement of polymer nanocomposites. Compared to CNTs, graphene has advantages such as lower cost, higher surface area and a greater ease of processing. Graphene is more easily dispersed in the resin and causes a lower viscosity increase, which can facilitate the impregnation of the fibers.

In this work, the fabrication and characterization of hierarchical composites are analyzed through the inclusion of graphene to conventional continuous carbon fiber reinforced epoxy composites by vacuum-assisted resin transfer molding.

1 Introducción

Un material compuesto jerárquico o multiescalar (MCJ) es un material compuesto convencional con un componente adicional a escala de longitud más pequeña que forma parte de una de las fases. Es decir, un MCJ se puede entender como la unión de un material compuesto y un nanocompuesto polimérico, en el que se combinan tres o más escalas de longitud críticas (Figura 1).

La construcción de estructuras jerárquicas es un enfoque poderoso para crear materiales compuestos con propiedades excepcionales y funcionalidades. Junto con otros principios generales de diseño, la naturaleza ha explotado ampliamente este concepto de jerarquía para generar estructuras. Las características estructurales que pueden presentar jerarquía en un material compuesto natural incluyen, por ejemplo, elementos mecánicos de refuerzo (partículas, fibras, plaquetas), la porosidad (poros, canales, redes porosas), y topografía de la superficie (rugosidad, arrugas, rejillas) [1]. Mediante la organización de estas características de forma jerárquica, los organismos vivos son capaces de producir materiales biológicos con propiedades y funcionalidades que no se alcanzarían de otra manera utilizando el mismo conjunto de bloques de construcción ejecutados en una sola escala de longitud. Los ejemplos en la naturaleza son abundantes: huesos fuertes y ligeros, conchas rígidas y tenaces, interfases tendón-hueso resistentes a la fatiga, esponjas marinas de rápido filtrado, hojas de la planta auto-limpiables, almohadillas pegajosas de insectos y mariposas de colores, entre muchos otros [2-5]. Estos materiales jerárquicos de origen natural han inspirado la investigación y la generación de materiales compuestos jerárquicos sintéticos que permitan mejorar el rendimiento del material controlando sus propiedades a múltiples escalas.

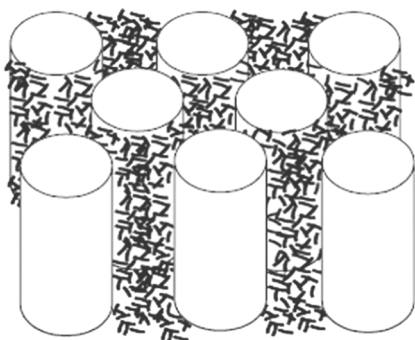


Figura 1. Esquema representativo de un material compuesto jerárquico o multiescalar

Así, en los últimos años, ha surgido un enorme interés en el desarrollo de materiales compuestos jerárquicos. A diferencia de sus homólogos a escala micrométrica, los refuerzos a nanoescala son excelentes candidatos para alcanzar una nueva generación de materiales compuestos multifuncionales, debido a su baja densidad, alta relación de aspecto y propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas intrínsecamente superiores, incluso cuando se incorporan a una concentración relativamente baja. Hasta el momento, las nanopartículas más

utilizadas para la preparación de materiales compuestos jerárquicos son los nanotubos de carbono (CNTs) debido a que sus excelentes propiedades permiten el desarrollo de nanocompuestos poliméricos avanzados.

El principal objetivo de añadir CNTs a materiales compuestos convencionales reforzados con fibras es el de mejorar las limitaciones asociadas con las propiedades dominadas principalmente por la matriz polimérica. Es de esperar que los CNTs actúen como refuerzos intralaminares e interlaminares mejorando de este modo, la resistencia a la delaminación y propiedades a través del espesor sin comprometer su comportamiento en dirección longitudinal [6]. Las nanopartículas pueden ser una alternativa viable a otros métodos para mejorar las propiedades del material compuesto en dirección transversal, como tejidos 3D, trenzados o hilados, que tienden a reducir las propiedades en la dirección del plano, perturbando y dañando las fibras primarias [7]. La mayoría de los trabajos se han centrado en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) ya que presentan ventajas sobre los de pared única (SWCNTs), como son su menor coste, mayor disponibilidad y su relativa fácil dispersión o crecimiento.

Hasta el momento, son pocos los trabajos en los que se ha estudiado el uso del grafeno como fase nanométrica en materiales compuestos jerárquicos. El objetivo de este trabajo es fabricar y caracterizar materiales compuestos jerárquicos de resina epoxi y fibra de carbono continua reforzados con nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono y grafeno como fase nanométrica, mediante un proceso de infusión de resina asistida por vacío.

2 Procesado de los materiales compuestos jerárquicos

Los materiales compuestos jerárquicos se han preparado mediante un proceso de moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI), en el que se han evaluado dos métodos para incorporar las nanopartículas:

- i) *Nanocompuestos poliméricos*: las nanopartículas se incorporan directamente en la resina epoxi mediante un proceso de mezclado por calandra. Posteriormente, se incorpora el endurecedor y la dispersión se infundiona a vacío impregnando las fibras de carbono secas.
- ii) *Fibra modificada superficialmente*: una suspensión de las nanopartículas en etanol, a la concentración deseada, se adiciona sobre la superficie de las fibras de carbono mediante un proceso de aerografía (Figura 2). Las fibras se dejan secar en una estufa a 70°C durante 30 minutos para eliminar el disolvente. Posteriormente, se infundiona el sistema de resina en base epoxi a vacío sobre las fibras de carbono modificadas superficialmente con las nanopartículas.



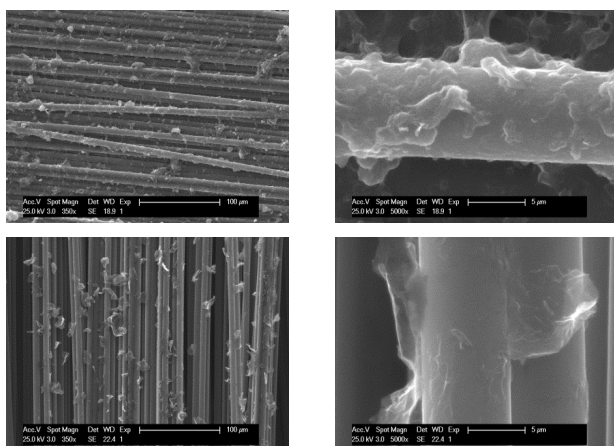


Figura 2. Imágenes SEM de las fibras de carbono aerografiadas con CNT (superior) y grafeno (inferior)

Todos los materiales compuestos se prepararon con un porcentaje en peso de fibra de carbono del 75% y un porcentaje en peso de nanopartícula del 0.5 y 1.0%, respecto al contenido de resina, excepto en el caso del material reforzado con CNTs y preparado por calandra, en el que solo se pudo incorporar un 0.5% en peso, ya que la viscosidad del nanofluido impidió su infusión. Las fibras se dispusieron unidireccionalmente y la infusión se realizó en dirección a la fibra. Los laminados constan de 6 capas de fibra de carbono y sus dimensiones son de 250 mm de longitud, 120 mm de ancho y 2 mm de espesor. Los materiales compuestos preparados se indican en la Tabla 1 y la nomenclatura usada fue: el método de incorporación de la nanopartícula (C: calandra, S: spray), tipo de nanopartícula (G: grafeno, CNT: nanotubo de carbono) y la concentración de nanopartícula (0.5 ó 1% en peso). Como grafeno, se ha utilizado un óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO) suministrado por Avanzare. Los CNT empleados son de la casa Nanocyl.

Se analizó el comportamiento mecánico a tracción en dirección longitudinal y transversal a las fibras, cortadura plana y la resistencia a cortadura interlaminar. Para ello, se prepararon 6 laminados de cada material compuesto.

3 Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos a tracción de los laminados en dirección longitudinal y transversal a la fibra se indican en la Tabla 1. Los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono continua exhiben una alta anisotropía, lo que se refleja en un mayor módulo y resistencia medidos en la dirección de la fibra. Las propiedades mecánicas medidas en dirección longitudinal están predominantemente dominadas por la fibra y el fallo en el laminado es inducido por la fractura de la misma, por lo que no se observan diferencias estadísticamente significativas con la adición de las nanopartículas. Resultados similares han sido observados por otros autores [8-10], incluso, en algunos trabajos [11] se ha apreciado un deterioro de las propiedades mecánicas del laminado al incorporar los nanotubos de carbono, debido a una mayor tenacidad de la resina epoxi, que provoca un

aumento de la tensión alrededor de las fibras. Otro posible efecto negativo que se ha indicado, es que los CNTs tienden a aglomerarse dificultando la adhesión interfacial con la matriz, y actúan como microcentros de concentración de esfuerzos durante la reacción de curado. Estos defectos microestructurales localizados son los responsables de la aparición de fallos prematuros en el material [10].

Por su parte, las propiedades mecánicas de los laminados a 90°, tampoco muestran variaciones importantes con la incorporación de las nanopartículas. Se observa que el módulo disminuye ligeramente en presencia de las nanopartículas, si bien la resistencia al igual que sucedía en dirección longitudinal tiende a aumentar ligeramente, siendo este efecto reforzante más significativo al incorporar los nanotubos de carbono. Resultados similares han sido observados por otros autores [10,12]. En concreto, Ci y cols. [12] al analizar las propiedades mecánicas de compuestos de resina epoxi-CNT usando diferentes resistencias, observaron que si el módulo de la resina es superior a 2.45 GPa, la influencia de los CNTs sobre el módulo y la resistencia del material compuesto es prácticamente insignificante. En general, el fallo de un material compuesto en dirección transversal, se inicia en la matriz o en la interfase fibra/matriz. Gojny y cols. [13] reportaron que los CNTs pueden influir en el mecanismo de fallo, actuando como puentes, deslizamientos o parciales desuniones. Godara y cols. [10] observaron un aumento de la deformación del laminado al incorporar nanotubos de carbono de doble pared funcionalizados con amina debido a una mayor adhesión interfacial. En estas condiciones, en dirección transversal a la fibra, los CNTs favorecen la existencia de un proceso de parcial desunión o progresiva desunión, evitando el fallo catastrófico del material.

Aunque es difícil obtener conclusiones definitivas, se puede pensar que los nanotubos de carbono tienen un mayor efecto reforzante que los TRGOs y que el método de incorporación de las nanopartículas, mezclado por calandra o aerografía, no influye en las propiedades a tracción del laminado. Por su parte, parece que el efecto reforzante de las nanopartículas tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración en el laminado, observándose los mejores resultados a concentraciones del 0.5 % en peso.

Las imágenes SEM de la superficie de fractura, muestran una buena interacción entre la fibra y la matriz, no encontrándose zonas de fibras secas sin resina (Figura 3).

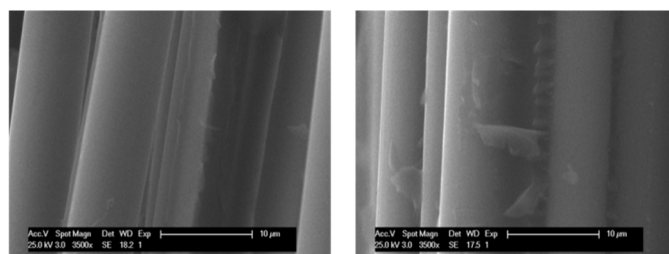


Figura 3: Imágenes de SEM de la superficie de fractura de los laminados



Tabla 1. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos analizados

Laminado	Tracción				Cortadura plana		Resistencia interlaminar, $\tau_{1/3}$ MPa
	Longitudinal, 0°		Transversal, 90°		Módulo, G_{12} MPa	Resistencia, MPa	
	Módulo, E_1 GPa	Resistencia, MPa	Módulo, E_2 GPa	Resistencia, MPa			
CBlanco	128.2 ± 4.2	1630.7 ± 58.8	9.7 ± 0.6	45.6 ± 0.9	4249.6 ± 109.7	32.3 ± 0.3	52.2 ± 1.6
CG05	126.8 ± 4.8	1726.0 ± 20.4	8.6 ± 0.5	41.5 ± 1.6	4458.6 ± 112.4	28.2 ± 0.2	52.6 ± 1.2
CG1	126.1 ± 3.2	1715.4 ± 49.6	9.3 ± 0.2	48.6 ± 1.1	5077.9 ± 123.7	33.1 ± 0.5	55.2 ± 1.1
CCNT05	134.0 ± 2.4	1723.5 ± 46.1	8.8 ± 0.2	48.0 ± 0.9	4938.2 ± 63.8	32.0 ± 0.2	57.4 ± 1.0
SG05	120.7 ± 4.0	1562.5 ± 73.2	9.6 ± 0.2	46.0 ± 1.5	4937.0 ± 88.7	31.3 ± 0.2	57.7 ± 1.5
SG1	125.2 ± 1.6	1660.1 ± 73.2	8.8 ± 0.3	44.8 ± 0.5	4257.3 ± 71.4	29.0 ± 0.4	54.2 ± 2.2
SCNT05	127.5 ± 6.5	1640.0 ± 49.3	9.4 ± 0.1	48.9 ± 0.5	4648.0 ± 151.1	31.2 ± 0.3	60.3 ± 1.4
SCNT1	119.8 ± 5.7	1514.0 ± 36.9	8.7 ± 0.2	48.0 ± 1.5	4286.4 ± 82.1	28.2 ± 0.2	56.5 ± 1.3

Para una orientación de la fibra de $\pm 45^\circ$ (cortadura plana), la carga aplicada en el laminado se distribuye entre la fibra y la matriz. Como se observa en la Tabla 1, las nanopartículas de carbono apenas tienen influencia sobre la tensión a cortadura del laminado, sin embargo, sí se observa un efecto reforzante en el valor del módulo de cortadura, G_{12} . Todos los laminados reforzados con las nanopartículas de carbono mejoran el módulo a cortadura en el plano del material compuesto, llegándose a alcanzar mejoras de prácticamente un 20%. Es difícil obtener una conclusión de cuál es la nanopartícula más efectiva, ya que mientras en los materiales preparados por mezclado en calandra, los CNTs a baja concentración muestran un valor del módulo más alto, en los materiales preparados por aerografía, el grafeno parece que es la nanopartícula más reforzante. Lo que sí parece evidente es que la concentración óptima de nanopartícula en el material compuesto varía en función del método utilizado para incorporar las nanopartículas. Los materiales preparados por calandra muestran un aumento del valor del módulo a medida que aumenta la concentración de grafeno en el material. En trabajos previos [14,15], hemos demostrado que el mezclado por calandra es un método efectivo para dispersar el grafeno en la resina epoxi incluso a concentraciones más altas, hasta un 2% en peso. Desgraciadamente, no podemos corroborar estos resultados con los CNTs, ya que no fue posible infundir la resina con un 1% en peso de CNT, debido, como ya se ha explicado, a un drástico aumento de la viscosidad de la resina.

Sin embargo, en los materiales compuestos jerárquicos preparados por aerografía, las mejores propiedades se alcanzaron a menores concentraciones de nanopartícula, 0.5% en peso respecto de la resina, disminuyendo las propiedades del material al aumentar la concentración de nanopartícula. Como se observó por microscopía electrónica de barrido (Figura 2), las fibras de carbono modificadas superficialmente por aerografía muestran una gran población de nanopartículas, llegando a formar aglomerados entre las fibras, que probablemente son los responsables de esta pérdida del módulo a cortadura, que viene acompañado además, con un descenso de la resistencia a cortadura del material.

Se puede deducir que en el método de mezclado por calandra, el porcentaje óptimo de nanopartícula viene limitado por el aumento de la viscosidad de la resina, mientras que en los

materiales preparados por aerografía, la limitación viene dada por la formación de aglomerados en la superficie de las fibras. No obstante, sería interesante analizar un mayor rango de concentraciones, que permitiera optimizar el porcentaje de nanopartícula en el material jerárquico.

Aunque las mejoras obtenidas no son muy notables, es importante destacar, que la mayoría de los trabajos reportados en la literatura [16] muestran un efecto prácticamente insignificante de los nanotubos de carbono sobre el comportamiento a cortadura en el laminado, e incluso algunos autores [12] observaron un descenso del módulo y de la resistencia a cortadura del material en presencia de nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados con amina.

Una de las principales limitaciones de los materiales compuestos de fibra de carbono continua es su baja resistencia interlaminar, ILSS, debido a una pobre interacción entre la superficie de la fibra de carbono y la resina epoxi. En los ensayos a flexión a tres puntos sobre viga gruesa, se pretende que el fallo se produzca únicamente por cortadura, no obstante, es un método complejo y pueden ocurrir otros mecanismos de fallo como la tracción o compresión. En la Figura 4, se muestra una curva de carga-deformación representativa del comportamiento de los materiales analizados, donde se observa un claro aumento de la carga a bajas deformaciones, posteriormente se mantiene constante con la deformación, hasta sufrir una pequeña caída en el valor de la resistencia a mayores deformaciones. Este tipo de curvas indican que además del fallo por cizalla interlaminar se originan otros mecanismos de fallo que contribuyen a la rotura del material, como la aparición de microgrietas en la resina (Figura 5). Similares microfotografías se observan para todos los laminados.



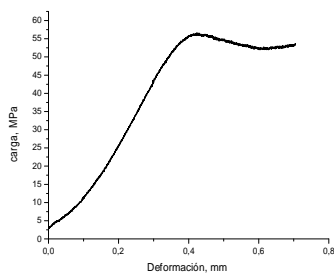


Figura 4: Curva representativa de los ensayos a cortadura interlaminar

Como se aprecia en la Tabla 1, todos los materiales compuestos jerárquicos muestran una mayor resistencia interlaminar en relación al material compuesto sin reforzar, llegando a alcanzar aumentos de más del 15%. Este aumento en el valor de la resistencia se puede atribuir a un aumento del área de contacto entre la fibra de carbono y la matriz debido a la presencia de las nanopartículas. Este efecto es más significativo cuando se utilizaron los nanotubos de carbono como nanoreforzo, debido probablemente, a la mayor población de nanopartículas sobre la superficie de las fibras.

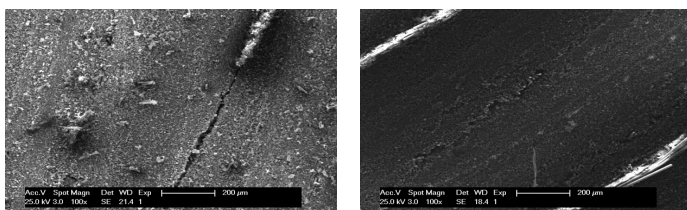


Figura 5: Imágenes SEM de modo de fallo por cortadura interlaminar (izquierda) y microgrietas en la resina (derecha)

Al igual que sucedía en los ensayos a cortadura en el plano, se observa una clara diferencia en la concentración óptima de nanopartícula en función del método de incorporación. Cuando se utiliza el procedimiento de mezclado por calandra, se observa que la resistencia interlaminar aumenta gradualmente con el porcentaje de nanopartícula mientras que en el procedimiento por aerografía, se aprecia que la resistencia más alta se obtiene a concentraciones del 0.5% en peso para ambas nanopartículas, disminuyendo al aumentar la concentración. Por otro lado, aunque las diferencias no son muy significativas, sí parece que los laminados preparados con las fibras modificadas superficialmente por aerografía muestran una mayor resistencia interlaminar en comparación con los preparados por mezclado en calandra. Esta mejora en la resistencia interlaminar de los materiales compuestos laminados es similar a las observadas por otros autores para materiales compuestos jerárquicos con CNTs [16-20].

Conclusiones

Se ha demostrado que el mezclado por calandra y la aerografía, son dos métodos sencillos y escalables para preparar materiales compuestos jerárquicos. La aerografía permite incorporar una mayor concentración de nanopartículas mientras que en el mezclado por calandra está limitado por un

aumento de la viscosidad del nanofluido. No se han observado diferencias importantes entre ambas nanopartículas, si bien las dispersiones con grafeno son más fáciles de infundir ya que el grafeno aumenta menos la viscosidad del nanofluido.

No se han observado diferencias importantes entre ambos métodos de incorporación de las nanopartículas. No obstante, si se observa que mientras en los materiales preparados por calandra, las propiedades del material aumentan gradualmente con la concentración, en los fabricados mediante aerografía, las mejores propiedades se alcanzan a concentraciones más bajas, debido probablemente a la formación de aglomerados en la superficie de las fibras.

Los resultados indican que las nanopartículas apenas tienen efecto sobre las propiedades dominadas por la fibra pero sí en las propiedades a través del espesor e interfaciales, como la resistencia a cortadura interlaminar y la tenacidad a fractura interlaminar.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad gracias a la concesión del proyecto: “*Materiales compuestos multifuncionales jerárquicos y autorreparables para el sector del transporte y energía*” (MAT2016-81138-R). Ruben Sánchez-Hidalgo agradece al MINECO su beca predoctoral FPI 2014-070802.

Referencias

- [1] A.R. Studart, R.M. Erb, *Bioinspired hierarchical composites*. In *Hybrid and hierarchical composite materials*, C.S. Kim, C. Randow, Eds. Springer International. 287-318 (2015)
- [2] N. Reznikov et al., *Acta Biomaterialia*, **10**, 3815-3826 (2014)
- [3] P. Fratzl et al., *Progress in Materials Science*, **52**, 1263-1334 (2007)
- [4] R. Lakes, *Nature*, **361**, 511-515 (1993)
- [5] H.D. Espinos et al., *Nature Communications*, **2**, 173 (2011)
- [6] H. Qian et al., *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4751-4762 (2010)
- [7] L. Tong et al., *3D fibre reinforced polymer composites*. Elsevier. (2002).
- [8] Y. Iwahori et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **36**, 1430-1439 (2005)
- [9] J. Qiu et al., *Nanotechnology*, **18**, 275708 (2007)
- [10] A. Godara et al., *Carbon*, **47**, 2914-2923 (2009)
- [11] M. Sánche et al., *Composites Part B: Engineering*, **45**, 1613-1619 (2013)
- [12] L. Ci et al., *Composites Science and Technology*, **66**, 599-603 (2006)
- [13] F.H. Gojny et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **36**, 1525-1535 (2005)
- [14] J.M. Vazquez-Moreno et al., *European Polymer Journal*, **93**, 1-7 (2017)
- [15] R. Sánchez-Hidalgo et al., *European Polymer Journal*, **101**, 56-65 (2018)
- [16] Z. Fan et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**, 540-554 (2008)
- [17] V.C.S. Chandrasekaran et al., *Carbon*, **48**, 3692-3699 (2010)
- [18] G. Wu et al., *Composites Part B: Engineering*, **82**, 50-58 (2015)
- [19] H. Rong et al., *Journal of Materials Science*, **48**, 4834-4842 (2013)
- [20] W. Fan et al., *Applied Surface Science*, **364**, 539-551 (2016)

