



Escuela Internacional de Doctorado

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica, y de los
Materiales

TESIS DOCTORAL

Materiales multifuncionales de fibra de carbono y matriz benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno

Vanessa García Martínez

Móstoles, 2017

Directores:

Dr. Alejandro Ureña Fernández

Dra. María Rodríguez Gude

Don **Alejandro Ureña Fernández**, Catedrático de Universidad del Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos.

Doña **María Rodríguez Gude**, responsable del laboratorio físico-químico de la Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC).

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, con el título ***Materiales multifuncionales de fibra de carbono y matriz benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno***, que constituye la memoria de la tesis presentada por **Vanessa García Martínez** para optar al título de Doctor con mención “Doctor Industrial”, ha sido realizada bajo su supervisión en FIDAMC y en el Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman en Móstoles a 2 de noviembre de 2017.

Don Alejandro Ureña Fernández

Doña María Rodríguez Gude

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de una u otra manera, han contribuido a hacer realidad este trabajo.

En primer lugar, a mis directores de tesis, los doctores Alejandro Ureña Fernández y María Rodríguez Gude por su apoyo, comprensión y cercanía a lo largo de todo el desarrollo de esta investigación.

A la Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC) por brindarme la oportunidad de desarrollar esta tesis, y al gran equipo de personas que la componen, por su buena acogida y por todo lo que me han enseñado a lo largo de estos años. En especial, a todos mis compañer@s del laboratorio, por su ayuda incondicional, su paciencia y los ánimos en los momentos de flaqueza.

Al personal del Área de Ingeniería y Ciencia de los Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos, especialmente a Rocío Moriche, por echarme una mano siempre que la necesité.

A Juan Pedro Fernández del IMDEA Materiales por su gran ayuda con las medidas de conductividad térmica de los nanocomposites.

A Carlos Gracia de TA Instruments, no sólo por el apoyo técnico en cuanto al uso de los equipos de laboratorio, sino también por todo el soporte en el desarrollo de ensayos de reología y DSC.

A mis padres, a mi hermana y a aquellos que ya no están pero que siguen formando parte de mi corazón, por haber creído siempre en mí, por su paciencia infinita y por su lucha continúa para conseguirme un futuro mejor.

A Rober, por convertirse en mi compañero de viaje, por aguantarme y ser “mi palito” en los momentos más difíciles.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

La creciente demanda de estructuras más eficientes, en términos de peso, coste y eficiencia energética ha cobrado gran importancia en los últimos años en la industria del transporte, lo que ha derivado en la búsqueda de nuevos materiales multifuncionales que cumplan con estos objetivos. Por este motivo, la incorporación de nanorrefuerzos a los materiales compuestos reforzados con fibra es una de las soluciones que se plantean para la obtención de materiales multiescalares que aporten un comportamiento multifuncional, abriendo, por tanto, nuevos campos de aplicaciones que los materiales compuestos convencionales no pueden satisfacer.

En este trabajo, se propone el desarrollo de materiales compuestos de fibra de carbono y matriz tipo benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno que posean nuevas funcionalidades, como son una elevada conductividad térmica y eléctrica. Estas nuevas propiedades permitirán que estos materiales puedan ser empleados en aplicaciones donde son necesarios ciertos requerimientos como, por ejemplo, disipación de la carga electrostática, apantallamiento electromagnético, protección contra el rayo o sistemas anti-hielo.

Se ha comprobado que la adición de un 2 % en peso de nanopartículas de grafeno a la benzoxacina, aumenta su conductividad eléctrica seis órdenes de magnitud, mientras que la conductividad térmica experimenta un incremento del 48 %. Además, la presencia del nanorrefuerzo en la matriz polimérica también mejora su durabilidad, reduciendo tanto la cantidad máxima de agua absorbida como el coeficiente de difusión de la misma tras un proceso de envejecimiento hidrotérmico.

De la misma forma, el dopado de la matriz polimérica con grafeno también produce una mejora en las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales compuestos multiescalares, especialmente cuando se emplea como técnica de fabricación la infusión de resina líquida. Estos materiales presentan incrementos de hasta el 44 % en su conductividad térmica y de un 245 % en la conductividad eléctrica, a la vez que aumenta su resistencia a cortadura interlaminar.

ABSTRACT

The increasing demand of more efficient structures in terms of weight, cost and energy efficiency have gained a great importance in transport industry last years. This has resulted in the research of new multifunctional materials which fulfil these objectives. For this reason, the incorporation of nanofillers to carbon fibre reinforced polymers is one of the solutions that are proposed to obtain multiscale materials that provide a multifunctional behavior, opening new application fields that conventional composite cannot satisfy.

In this work, the development of multifunctional materials of carbon fibre and benzoxazine based matrix doped with graphene nanoplatelets is proposed in order to achieve materials with new functionalities such as high electrical and thermal conductivity. These new properties will allow these materials could be employed in applications where certain requirements as for example charge dissipation, electromagnetic shielding, lightning strike protection or anti-ice systems are required.

It has been shown that the addition of 2 wt.% of graphene nanoplatelets to benzoxazine increases its electrical conductivity six orders of magnitude while the thermal conductivity undergoes an increase of 48 %. Moreover, the presence of this nanofiller into the matrix improves its durability, reducing the amount of absorbed water and the diffusion coefficient after a process of hydrothermal ageing.

In the same way, the doping of the polymeric matrix with graphene also produces an improvement in thermal and electrical properties of multiscale composites, especially when the liquid infusion resin is employed as manufacturing technique. These materials exhibit increments up to 44 % in their thermal conductivity and 245 % in the electrical conductivity through the thickness at the same time that the interlaminar shear strength increases.

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1.1. ESTADO ACTUAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA..... | 3 |
| 1.2. EL GRAFENO COMO NANORREFUERZO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MULTIFUNCIONALES..... | 7 |
| 1.2.1. Grafeno: estructura, propiedades y métodos de obtención..... | 7 |
| 1.2.2. Preparación de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanopartículas de grafeno..... | 14 |
| 1.2.3. Materiales compuestos multiescalares reforzados con nanopartículas de grafeno..... | 19 |
| 1.3. RESINAS TERMOESTABLES TIPO BENZOXACINA..... | 24 |
| 1.3.1. Desarrollo histórico y mecanismo de reacción..... | 25 |
| 1.3.2. Propiedades de las resinas tipo benzoxacina..... | 27 |
| 1.3.3. Nanocomposites de matriz benzoxacina..... | 30 |
| 1.3.4. Benzoxacina como matriz de materiales compuestos..... | 32 |
| 2. OBJETIVO..... | 37 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 45 |
| 3.1. MATERIALES..... | 45 |
| 3.1.1. Matriz basada en benzoxacina..... | 45 |
| 3.1.2. Nanopartículas de grafeno..... | 46 |
| 3.1.3. Tejido de fibra de carbono..... | 47 |
| 3.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN..... | 49 |

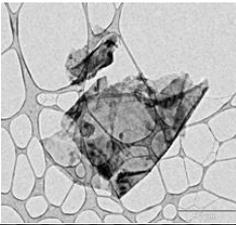
| | |
|--|----|
| 3.2.1. Dispersión y preparación de nanocomposites..... | 49 |
| 3.2.2. Fabricación de materiales compuestos multiescalares..... | 51 |
| 3.2.2.1 Infusión de resina líquida..... | 51 |
| 3.2.2.2. Impregnación manual por vía húmeda..... | 55 |
| 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 58 |
| 3.3.1. Difracción de Rayos X..... | 58 |
| 3.3.2. Técnicas espectroscópicas..... | 59 |
| 3.3.2.1. Espectroscopía Raman..... | 59 |
| 3.3.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier..... | 60 |
| 3.3.3. Técnicas microscópicas..... | 60 |
| 3.3.3.1. Microscopía óptica..... | 60 |
| 3.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido..... | 61 |
| 3.3.3.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo..... | 62 |
| 3.3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión..... | 63 |
| 3.3.4. Caracterización térmica..... | 63 |
| 3.3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 63 |
| 3.3.4.2. Termogravimetría (TGA)..... | 66 |
| 3.3.4.3. Caracterización reológica..... | 66 |
| 3.3.4.4. Conductividad térmica..... | 67 |
| 3.3.5. Caracterización mecánica..... | 69 |
| 3.3.5.1. Ensayos de tracción..... | 69 |
| 3.3.5.2. Ensayos de cortadura interlaminar..... | 70 |
| 3.3.5.3. Ensayos de cortadura en el plano..... | 72 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.6. Caracterización termomecánica (DMA)..... | 73 |
| 3.3.7. Caracterización estructural..... | 73 |
| 3.3.7.1. Determinación de la densidad por inmersión..... | 73 |
| 3.3.7.2. Contenido en fibra, resina y huecos..... | 74 |
| 3.3.8. Caracterización eléctrica..... | 75 |
| 3.3.9. Envejecimiento hidrotérmico..... | 77 |
| 3.3.10. Inspección no destructiva (NDT)..... | 78 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 83 |
| 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO (GNPs)..... | 83 |
| 4.1.1. Análisis por Difracción de Rayos X..... | 83 |
| 4.1.2. Espectro Raman de las GNPs..... | 85 |
| 4.1.3. Microscopía electrónica..... | 87 |
| 4.1.4. Análisis termogravimétrico..... | 90 |
| 4.1.5. Espectroscopía infrarroja..... | 91 |
| 4.2. NANOCOMPOSITES BENZOXACINA/GNPs..... | 93 |
| 4.2.1. Estudio del grado de dispersión..... | 93 |
| 4.2.1.1. Microscopía óptica..... | 93 |
| 4.2.1.2. Difracción de rayos X..... | 95 |
| 4.2.1.3. Estudio del posible efecto de decantación de las GNPs..... | 96 |
| 4.2.1.4. Microscopía electrónica de los nanocomposites..... | 98 |
| 4.2.2. Estudio de la reacción de curado y propiedades reológicas..... | 102 |
| 4.2.2.1. Cinética de curado por DSC..... | 104 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.2.1.1. Ensayos dinámicos..... | 105 |
| 4.2.2.1.2. Ensayos isotermicos..... | 122 |
| 4.2.2.1.3. Tiempo de vitrificación por calorimetría diferencial modulada (MDSC)..... | 127 |
| 4.2.2.2. Análisis reológico..... | 132 |
| 4.2.2.2.1. Efecto de la adición de GNPs en distintas propiedades reológicas de la benzoxacina..... | 132 |
| 4.2.2.2.2. Estudio de la gelificación..... | 136 |
| 4.2.3. Caracterización de los nanocomposites..... | 142 |
| 4.2.3.1. Conductividad eléctrica..... | 142 |
| 4.2.3.2. Conductividad térmica..... | 147 |
| 4.2.3.3. DSC de los nanocomposites curados..... | 150 |
| 4.2.3.4. DMA de los nanocomposites..... | 152 |
| 4.2.3.5. Caracterización mecánica a tracción..... | 156 |
| 4.2.3.6. Efecto de la adición de GNPs en la degradación térmica..... | 162 |
| 4.2.3.7. Envejecimiento hidrotérmico de los materiales nanocompuestos | 165 |
| 4.2.3.7.1. Absorción de agua..... | 167 |
| 4.2.3.7.2. DSC de los nanocomposites envejecidos hidrotérmicamente..... | 172 |
| 4.3. MATERIALES COMPUESTOS MULTIFUNCIONALES..... | 174 |
| 4.3.1. Problemática en la fabricación de laminados con matriz nanorreforzada..... | 174 |
| 4.3.1.1. Limitación en la cantidad de resina disponible..... | 174 |
| 4.3.1.2. Problemas de filtrado..... | 175 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.2. Caracterización estructural: volumen de huecos, NDT y microscopía óptica..... | 184 |
| 4.3.3. Propiedades térmicas de los materiales compuestos multiescalares... 191 | |
| 4.3.3.1. Efecto de la presencia de GNPs en la temperatura de transición vítrea y propiedades termomecánicas..... | 191 |
| 4.3.3.2. Estudio de la degradación térmica del material compuesto multiescalar..... | 195 |
| 4.3.3.3. Conductividad térmica de los materiales compuestos con matriz nanorreforzada..... | 198 |
| 4.3.4. Caracterización eléctrica de los materiales compuestos multiescalares..... | 202 |
| 4.3.5. Propiedades mecánicas de los laminados de fibra de carbono..... | 207 |
| 4.3.5.1. Ensayos de tracción y cortadura en el plano..... | 207 |
| 4.3.5.2. Comportamiento a cortadura interlaminar..... | 215 |
| 4.3.6. Envejecimiento hidrotérmico de los materiales compuestos multiescalares..... | 219 |
| 4.3.6.1. Absorción de agua y coeficiente de difusión..... | 220 |
| 4.3.6.2. Efecto del envejecimiento en la temperatura de transición vítrea y propiedades termomecánicas..... | 224 |
| 4.3.6.3. Pérdida de propiedades mecánicas a cortadura interlaminar..... | 227 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 235 |
| 6. TRABAJOS FUTUROS..... | 243 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 247 |

| | |
|--|-----|
| ANEXOS..... | 279 |
| Anexo I. Índice de figuras..... | 279 |
| Anexo II. Índice de tablas..... | 289 |
| Anexo III. Listado de publicaciones en revistas internacionales..... | 292 |
| Anexo IV. Contribuciones a Congresos..... | 293 |



1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. ESTADO ACTUAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de vidrio (GFRP) o carbono (CFRP) han ido aumentando su campo de aplicación, especialmente en aquellos sectores en los que la reducción de peso es esencial, como son por ejemplo la industria aeroespacial y la aeronáutica [Quin, 2015]. Su éxito como materiales estructurales puede ser atribuido a su simple, pero eficiente, estructura jerárquica con tres niveles de organización: capa, laminado y elemento estructural. Las propiedades a cada uno de estos niveles pueden ser cuidadosamente controladas, desde el volumen de fibra y resina, así como su distribución espacial a nivel de capa, la secuencia de apilado y la arquitectura de la fibra a nivel del laminado y, finalmente, la disposición espacial de los laminados en el elemento estructural [González, 2017].

La demanda global de CFRP está aumentando anualmente un 10-12% (Figura 1.1) y se prevé que esta tendencia continúe hasta 2022 de acuerdo con el estudio publicado por *Carbon Composites*, “*The Global CFRP market 2016*” [Künel, 2016]. Este crecimiento se debe, en gran parte, a aplicaciones industriales como son la fabricación de aeronaves, automóviles, recipientes a presión, turbinas eólicas y artículos deportivos, entre otros [Bland, 2017-a]. Concretamente, los sectores aeroespacial/defensa y del automóvil consumen el 30 y 22 % respectivamente de la demanda total de CFRP [Künel, 2016], ya que la

actual normativa medioambiental les impulsa a reducir peso, mejorar la eficiencia energética y, con ello, reducir las emisiones de CO₂.

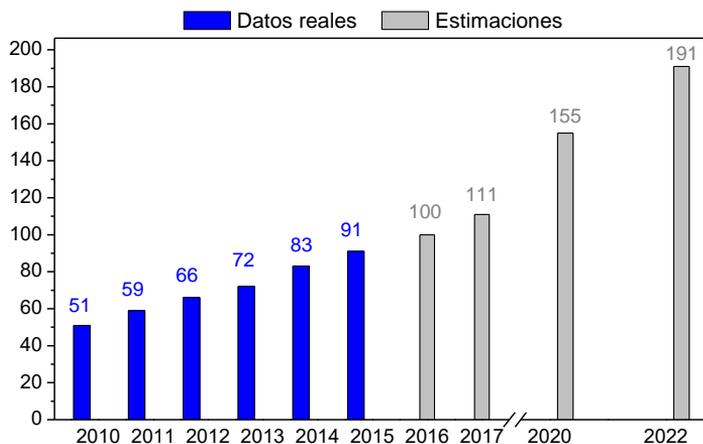


Figura 1.1. Demanda global de CFRP en miles de toneladas [Künel, 2016].

En el año 2015, los CFRP generaron unos ingresos de 17,9 miles de millones de dólares. En la Figura 1.2 están representados los ingresos que proporcionan los CFRP según el campo de aplicación.

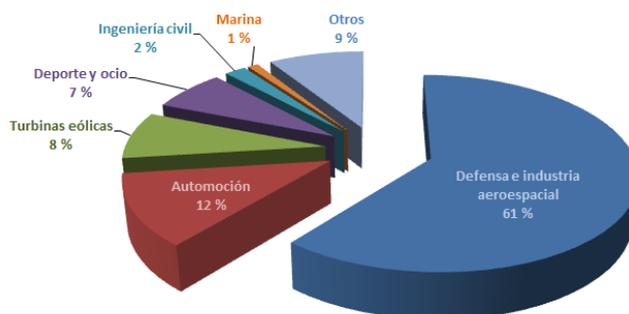


Figura 1.2. Porcentaje de ingresos que generan los CFRP por aplicación.



En el sector aeroespacial y de defensa, donde el porcentaje de ingresos que generan los materiales compuestos de fibra de carbono representan aproximadamente el 61 %, la demanda de CFRP está controlada por los dos fabricantes de aeronaves Boeing y Airbus. Este segmento de mercado está dominado por la aviación comercial y el desarrollo de grandes aviones de pasajeros y de carga. La segunda área más importante en este sector es la producción de aviones militares, tanto de combate como de transporte, seguido de helicópteros y otros productos principalmente destinados a aplicaciones en espacio y aviación deportiva [Holmes, 2014]. En este campo, los materiales compuestos han ido sustituyendo a los metales en la fabricación de estructuras de carga y componentes de alto volumen como alas, fuselajes, elevadores, timones, alerones y naceles. Más recientemente, los materiales compuestos se han ido incorporando en otras aplicaciones secundarias, incluyendo ventanas, compartimentos de cabina, apoyabrazos y listones de recorte debido a sus propiedades superiores de fuego, humo y toxicidad (FST), así como propiedades antimicrobianas [Mazumdar, 2017]. Según datos facilitados por Airbus, el A380 está fabricado en un 40 % por material compuesto, mientras que el A400M este porcentaje se eleva hasta el 50 % y, por último, en el A350 XWB, más del 50 % de sus componentes son de material compuesto [Jec, 2017]. De la misma forma, el 50 % del Boing 787-9 está construido con materiales compuestos [Bland, 2013].

Los CFRP son también un material clave en la industria automovilística ya que permiten aumentar la seguridad de los vehículos y reducir el impacto medioambiental. En este sector, donde se generan aproximadamente 2,2 miles de millones de dólares en ingresos (12 % del total), que principalmente provienen de coches de lujo, los materiales compuestos de fibra de carbono se emplean en una amplia gama de aplicaciones estructurales. Por ejemplo, la estructura del BMW serie 7 ha sido fabricada empleando una combinación de acero, aluminio y CFRP. Aunque el porcentaje de material compuesto empleado es solo del 3 %,

supone un ahorro de 40 kg de peso [*Gardiner, 2016*]. Volvo ha incorporado en su modelo XC90 SUV un sistema de suspensión que contiene también elementos de fibra de carbono, lo que ha permitido rebajar 4,5 kg de peso, además de mejorar el ruido, la vibración y proporcionar una conducción más suave [*Bland, 2017-b*].

Finalmente, existen otro tipo de aplicaciones en las que la demanda de CFRP podría aumentar en los próximos años. Es el caso del sector de la construcción donde el hormigón armado con fibra de carbono se emplea cada vez más en la reparación de puentes, así como otro tipo de estructuras dañadas por el paso del tiempo. Aunque los costes de material son superiores a los del acero reforzado, esto se contrarresta con un menor coste de instalación, transporte más ligero, así como capacidad para estabilizar edificios y estructuras a largo plazo. Por otro lado, también se espera un mayor consumo de CFRP en el mercado de gas natural comprimido (CNG) donde son necesarios recipientes a presión, tanto para los vehículos de almacenamiento y transporte, como finalmente para los tanques de almacenamiento de hidrógeno de las pilas de combustible [*Mazumdar, 2017*].



1.2. EL GRAFENO COMO NANORREFUERZO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES.

1.2.1 Grafeno: Estructura, propiedades y métodos de obtención.

El término grafeno se propuso en 1986 para distinguir a cada una de las capas del grafito [Jegoudez, 1986; Singh, 2011]. En ese momento se pensaba que su obtención experimental no sería posible debido a la suposición de que los cristales bidimensionales no eran termodinámicamente estables a temperaturas finitas [Mermin, 1968; Evans, 2006]. Sin embargo, en 2004, Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar por primera vez el grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, de sus siglas en inglés) [Novoselov, 2004; Novoselov 2005]. Este hecho, junto con el estudio de sus sobresalientes propiedades electrónicas, llevó a estos científicos a conseguir el Premio Nobel de Física en 2010. Desde entonces, se ha abierto un amplio campo de investigación en torno al estudio de sus propiedades, métodos de producción y potenciales aplicaciones, tal y como demuestra el crecimiento exponencial en el número de publicaciones. La Figura 1.3 muestra la evolución de dichas publicaciones al realizar una búsqueda en la base de datos *Web of Science* introduciendo “*graphene*” como palabra clave.

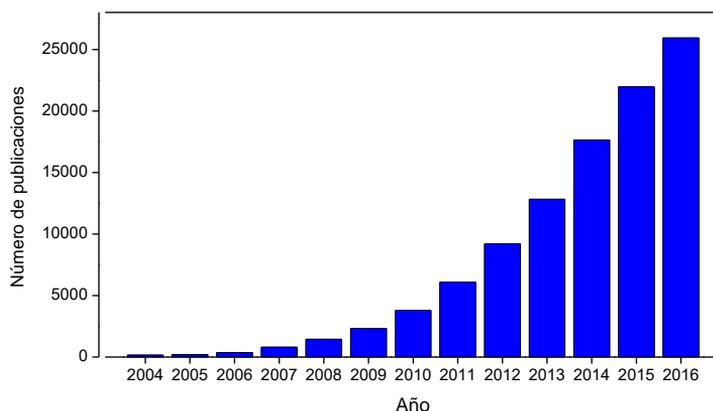


Figura 1.3. Número de publicaciones por año sobre el grafeno usando “*graphene*” como palabra clave en *Web of Science*.

El grafeno puede definirse como un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abeja (Figura 1.4).

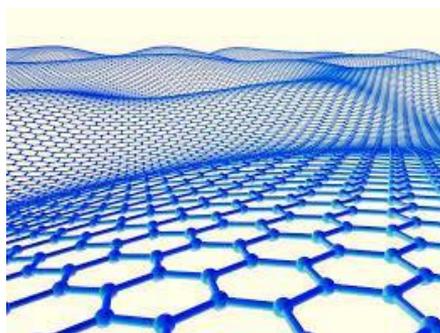


Figura 1.4. Estructura del grafeno.



La lámina de grafeno puede considerarse la unidad básica de los materiales de carbono (Figura 1.5), ya que se podría enrollar formando estructuras pentagonales que permiten la adaptación a una forma esférica, dando lugar a los fullerenos. También se puede curvar en forma tubular para obtener los nanotubos de carbono o apilar varias capas y formar grafito [Geim, 2007].

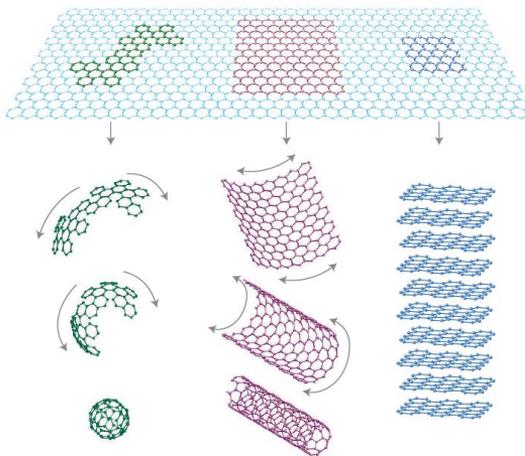


Figura 1.5. Grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono [Geim, 2007].

El gran interés que despierta este material en la comunidad científica está relacionado con sus extraordinarias propiedades, que se resumen a continuación:

- Es casi completamente transparente y tan denso que ni el helio puede atravesarlo.
- Su resistencia (130 GPa) es muy superior a la del acero y, su módulo de Young alcanza valores de 1 TPa [Ghaleb, 2014; Young, 2012]. Además, es más duro que el diamante e igual de ligero que las fibras de carbono.

- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.
- Posee una elevada área superficial específica ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), superior a la de los nanotubos de carbono [Du, 2012].
- Conduce muy bien el calor debido a los fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono con hibridación sp^2 y a la dispersión de fonones. La conductividad térmica del grafeno prístino libre de defectos a temperatura ambiente es superior a 5000 W/mK [Balandin, 2008]. Sin embargo, factores como la calidad estructural y el contenido de impurezas presentes en el material disminuyen significativamente estos valores [Chu, 2013].
- Presenta una elevada conductividad eléctrica, de hasta 10^7 S/m [Pei, 2012], ya que tiene un gap nulo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor, en el que los electrones se mueven a gran velocidad debido a que se comportan como cuasipartículas sin masa.

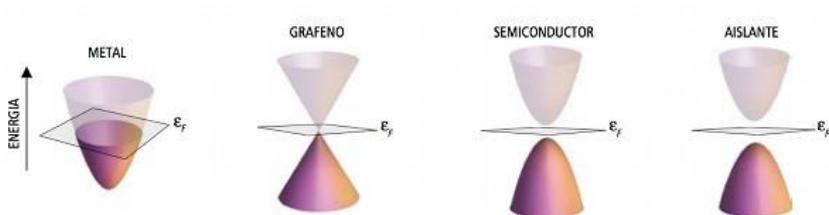


Figura 1.6. Bandas electrónicas de metales, aislantes, semiconductores y grafeno [González Carmona, 2010]



Las propiedades únicas que presenta el grafeno están fuertemente influenciadas por el número de capas atómicas constituyentes [Novoselov, 2012]. Aunque actualmente existen muchos métodos de producción de grafeno, los que permiten la obtención de monoláminas con alta calidad no proporcionan una producción elevada a un coste razonable. Por otra parte, los que sí permiten una producción más elevada a un precio competitivo, dan lugar a materiales grafénicos con mayor número de láminas, más defectos y, por tanto, peores propiedades. En realidad esto no debe interpretarse como algo negativo, ya que no todos los campos de aplicación del grafeno necesitan materiales monolámina con un alto grado de perfección estructural.

En la Figura 1.7 están recogidos los métodos de obtención de grafeno más comunes junto con la evaluación de los mismos conforme a distintos parámetros, como son: la calidad del grafeno obtenido (G), el coste de producción (C; un valor bajo corresponde con alto coste de producción), la pureza (P), posibilidad de escalado (S) y rendimiento del proceso (Y) [Raccichini, 2015]. La exfoliación mecánica fue el método empleado por K. Novoselov y A. Geim cuando aislaron por primera vez el grafeno. Este método consiste en ir exfoliando manualmente capas de HOPG con cinta adhesiva. Con este procedimiento se puede obtener grafeno monolámina con alta calidad estructural y elevado tamaño de lámina. Sin embargo, al ser un método manual, el rendimiento es muy bajo y no es posible posicionar las láminas de manera controlada [Botas, 2013]. De la misma forma, la descomposición térmica del SiC, que se basa en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, es una metodología de limitada escalabilidad y alto coste de producción. Por esta razón, la deposición química en fase vapor (CVD), que consiste en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato, es posiblemente una de las técnicas más empleadas en la actualidad para la obtención de grafeno con bajo número de defectos [Park, 2010; Reina, 2009]. El grafeno sintetizado por esta vía se limita fundamentalmente a aplicaciones

electrónicas en las que no es necesaria una gran cantidad de material y el coste no es un factor limitante. La exfoliación en fase líquida es otra de las tecnologías más empleadas para la producción de grafeno. Esta técnica consta de tres etapas; (1) dispersión en un disolvente o surfactante, (2) exfoliación y (3) purificación para separar la parte exfoliada de la no exfoliada y eliminar las trazas de disolvente. La simplicidad, rapidez y elevado rendimiento asociados con este proceso, hacen que sea una de las rutas más atractivas para la obtención de grafeno a gran escala. Un método alternativo para la síntesis de grafeno es la estrategia botton-up, donde el grafeno es preparado partiendo de precursores orgánicos estructuralmente definidos. Esta técnica permite la obtención de un grafeno de gran calidad; sin embargo, la restricción en el manejo y transferencia del material producido, junto con las bajas posibilidades de escalado son los principales inconvenientes de este método.

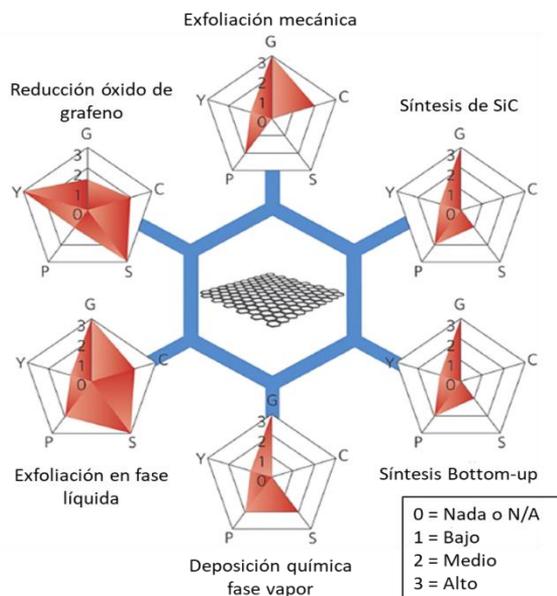


Figura 1.7. Métodos de producción de grafeno más comunes evaluados en términos de calidad del grafeno obtenido (G), coste de producción (C; un valor bajo se corresponde con un alto coste de producción), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y) [Raccichini, 2015].



Cuando el grafeno se emplea como refuerzo de matrices poliméricas, como en el caso de este trabajo, normalmente no se utiliza grafeno monolámina, sino nanopartículas de grafeno (GNPs). Cada una de estas partículas está formada por varias láminas de grafeno apiladas con un espesor total inferior a los 100 nm (Figura 1.8).

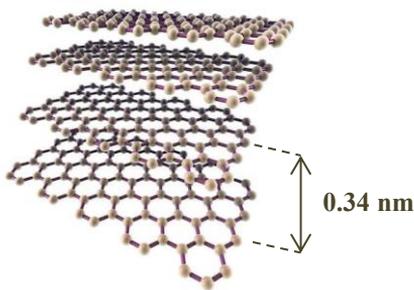


Figura 1.8. Estructura de las nanopartículas de grafeno.

La producción de las GNPs se suele llevar a cabo mediante oxidación del grafito, normalmente empleando el método establecido por Hummers & Offeman. [Hummers, 1958], y posterior reducción-exfoliación química o térmica (Figura 1.9). Al oxidar el grafito se aumenta la distancia interlamina (de 0,34 a 0,90 nm) debido a la incorporación de grupos funcionales oxigenados, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals y que aumente el carácter hidrofílico de las láminas, favoreciendo la obtención de óxido de grafeno mediante exfoliación. El óxido de grafeno es aislante eléctrico debido a la pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de estos grupos funcionales oxigenados [Dreyer, 2010]. Sin embargo, esta conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la reducción del óxido de grafeno que restaura parcialmente la estructura los enlaces sp^2 [Mao, 2012; Zhang, 2010; Fernández-Merino, 2010]. Esta es una de las técnicas más populares para la obtención de nanopartículas de grafeno debido a su bajo coste, alto potencial de escalabilidad, excelente rendimiento y la posibilidad de dispersar el grafeno

funcionalizado en diferentes disolventes. Estas GNPs pierden parte de las excepcionales propiedades del grafeno al aumentar el número de láminas que las forman. Por ello, se busca el empleo de nanoláminas del menor espesor posible [Zaman, 2012-a].



Figura 1.9. Síntesis de GNPs mediante oxidación del grafito y posterior reducción del óxido de grafeno [Bonaccorso, 2012].

1.2.2. Preparación de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanopartículas de grafeno

Los nanorrefuerzos de carbono, como son los nanotubos de carbono (CNTs) y el grafeno, han sido ampliamente utilizados en los últimos años como refuerzo de matrices poliméricas debido a sus excelentes propiedades, derivadas de su elevada resistencia mecánica y relación de aspecto. Comparado con los CNTs, el grafeno tiene una mayor relación superficie-volumen debido a la inaccesibilidad de la parte interna de los nanotubos a las moléculas de polímero, lo que hace que sea más favorable a la hora de mejorar las propiedades de las matrices poliméricas. Además, el grafeno puede ser obtenido fácilmente y en gran cantidad empleando grafito como precursor, lo que hace que sea más económico que los CNTs [Du, 2012].



La incorporación de nanopartículas de grafeno a las matrices poliméricas pretende conseguir importantes mejoras en sus propiedades mecánicas, conductividad térmica y eléctrica, así como en sus propiedades barrera. Las propiedades finales de los nanocomposites dependen del porcentaje de nanorrefuerzo añadido a la matriz polimérica, de la distribución y orientación de este nanorrefuerzo en la matriz, así como de la interacción interfacial entre ambos. Los mejores resultados se obtienen cuando las GNPs se encuentran exfoliadas y homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica (Figura 1.10) ya que se maximiza su relación de aspecto y el área superficial específica [Yang, 2011].

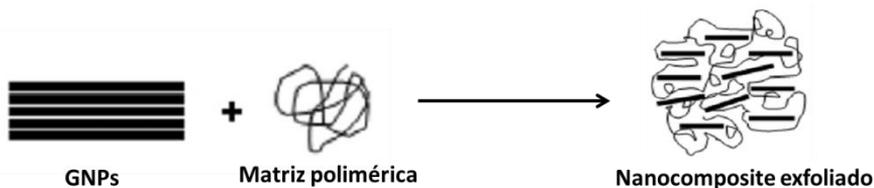


Figura 1.10. Representación esquemática de un nanocomposite exfoliado.

La obtención de una buena dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica es todavía uno de los grandes retos en la preparación de nanocomposites polímero/GNPs, ya que, las nanopartículas de grafeno tienen una tendencia natural a aglomerarse debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals entre ellas y a su elevada superficie específica. Además, la interacciones π - π entre los átomos de carbono de las láminas de grafeno también favorece su apilamiento. Una dispersión homogénea minimiza la formación de tensiones locales y promueve la transferencia uniforme de carga en toda la matriz [Phiri, 2017].

Por otro lado, la interacción interfacial entre la matriz y el nanorrefuerzo juega un papel muy importante en las propiedades del nanocompuesto polímero/GNPs, especialmente en las mecánicas, ya que una buena unión entre ambos es esencial para permitir que las tensiones externas aplicadas al nanocomposite sean transferidas al nanorrefuerzo, permitiendo así que éste soporte gran parte de la carga aplicada [Bhattacharya, 2016]. La elevada estabilidad de los átomos de carbono que forman parte de las GNPs hace que la interacción del nanorrefuerzo con la matriz esté basada en fuerzas de Van der Waals, interacciones π - π e interacciones hidrofóbicas. Las fuerzas de Van der Waals, aunque débiles, contribuyen a la mayor parte de la resistencia interfacial entre las GNPs y el polímero, mientras que las interacciones hidrofóbicas son una de las vías de unión del grafeno con matrices poliméricas hidrofóbicas. El caso de las interacciones π - π es especialmente importante, ya que los electrones π de las nanopartículas de grafeno pueden interaccionan con las estructuras aromáticas de las matrices poliméricas, generando así puntos de unión entre el polímero y el nanorrefuerzo [Hu, 2014; Shen, 2011].

Algunos autores han encontrado que los grupos oxigenados residuales presentes en las GNPs, producidas por reducción química o térmica del óxido de grafeno, mejoran la compatibilidad con la matriz polimérica, lo que favorece la dispersión e interacción entre el nanorrefuerzo y el polímero [Potts, 2011].

De acuerdo con lo anterior, uno de los objetivos más importantes en la preparación de nanocomposites polímero/GNPs es asegurar que el nanorrefuerzo se encuentre adecuadamente disperso dentro de la matriz. La mayor parte de las técnicas de procesamiento de nanocomposites se basan en disoluciones o dispersiones de grafeno, ya sea en agua o en un disolvente orgánico. Sin embargo, uno de los grandes desafíos en este campo es lograr dispersar las GNPs homogéneamente dentro de la matriz polimérica, lo que favorecería el empleo de los



nanocomposites a gran escala en aplicaciones tecnológicas y de ingeniería [Prolongo, 2014-a].

Aunque en la literatura se pueden encontrar distintas estrategias para la síntesis de nanocomposites polímero/GNPs, las tres vías principales para su preparación son: mezcla en disolución, mezcla en fundido y polimerización in situ.

- *Mezcla en disolución.* Con este método el polímero se solubiliza en un disolvente adecuado y se mezcla con el grafeno (que puede estar o no en disolución) mediante agitación mecánica o sonicación. Posteriormente, la suspensión resultante se vierte en un molde y se procede a la eliminación del disolvente por evaporación o destilación, lo que puede causar la re-aglomeración de las nanoláminas de grafeno. En general, es una de las técnicas más empleadas para la preparación de nanocomposites poliméricos ya que proporciona una buena dispersión de las GNPs en la matriz polimérica. Además, su versatilidad (ya que se pueden emplear varios disolventes para disolver la matriz polimérica y dispersar el nanorrefuerzo), sencillez y rapidez favorecen su aplicación a gran escala. Por contra, el uso de disolvente tóxicos, así como la dificultad para eliminar totalmente el disolvente del producto final y la posible re-aglomeración de las nanoláminas de grafeno son algunos de los principales inconvenientes [Papageorgiou, 2017].

- *Polimerización in situ.* Durante el proceso de polimerización in situ las nanoláminas de grafeno se mezclan con el monómero o pre-polímero, algunas veces en presencia de un disolvente, y posteriormente, se lleva a cabo la polimerización. Con este método se genera una fuerte interacción entre las GNPs y la matriz polimérica que favorece la transferencia de tensiones y, además, se obtiene una dispersión homogénea [Sengupta, 2011]. Uno de los principales inconvenientes del empleo de este método es el aumento de la viscosidad durante el proceso de polimerización que limita la carga máxima de nanorrefuerzo y el dificulta el procesado de los nanocomposites [Verdejo, 2011].
- *Mezcla en fundido.* Este es uno de los procedimientos más empleados en la industria para la producción de nanocomposites de matriz termoplástica, ya que es rápido, económico y relativamente sencillo [Istrate, 2014; Maio, 2015]. El polímero se funde a alta temperatura y se mezcla con las GNPs (en forma de polvo) usando técnicas convencionales como la extrusión o el moldeo por inyección [Cui, 2016]. Aunque los nanocomposites obtenidos por este método presentan un grado de dispersión adecuado, es necesario poner especial atención al proceso de preparación, ya que las altas temperaturas de mezclado pueden provocar la degradación del polímero. Además, las elevadas fuerzas de cizalla que se requieren para una efectiva mezcla de la matriz polimérica y el nanorrefuerzo, pueden provocar la rotura y el plegamiento de las nanoláminas de grafeno [Yoo, 2014]. En general, aunque la mezcla en fundido proporciona una peor dispersión que la mezcla en disolución o la polimerización in situ [Kim, 2010; Mahmoud, 2011], es una técnica habitualmente



empleada para la preparación de nanocomposites polímero/GNPs, ya que permite la obtención de materiales con unas buenas propiedades y, además, posee un elevado potencial para ser escalado.

1.2.2. Materiales compuestos multiescalares reforzados con nanopartículas de grafeno.

El empleo de los materiales compuestos, a pesar de su elevada resistencia, módulo de Young, baja densidad y coste razonable [Cai, 2015], se ve limitado en aquellas aplicaciones en la que es necesaria una elevada conductividad térmica o eléctrica. Recientemente, la incorporación de nanorreforzos, ya sea en la matriz polimérica o en la fibra de carbono, ha desencadenado un gran interés, ya que permite la obtención de materiales multiescalares con un potencial campo de aplicaciones que los materiales compuestos convencionales de matriz polimérica reforzada con fibra no pueden ofrecer [Kim, 2011]. Los materiales compuestos multiescalares están constituidos por una matriz con refuerzos a diferente escala; esto es, un refuerzo a escala micrométrica en forma de fibra y cualquier tipo de refuerzo nanométrico (Figura 1.11).

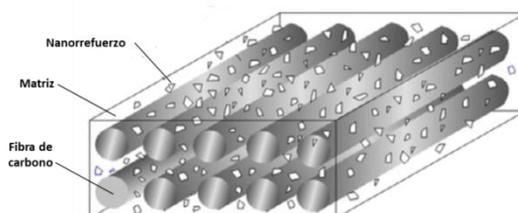


Figura 1.11. Esquema de un material multiescalar formado por un refuerzo de fibra continua y una matriz nanorreforzada.

La fabricación de materiales multiescalares se lleva a cabo mediante las técnicas habituales de fabricación de materiales compuestos como son, entre otras, el moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina líquida (LRI) o apilado manual, incluyendo una etapa adicional para introducir el nanorrefuerzo. Las diferentes alternativas para integrar el refuerzo a escala nanométrica en el material compuesto se encuentran representadas en la Figura 1.12.

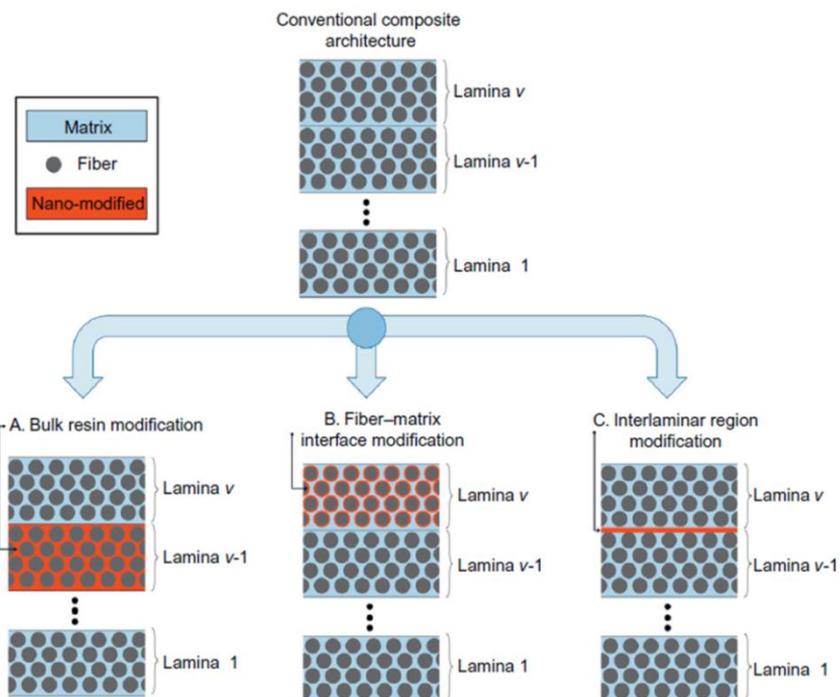


Figura 1.12. Esquema de las posibles vías de incorporación del nanorrefuerzo en la fabricación de materiales multiescalares [Baltopoulos, 2015].



Una de las alternativas más populares para la fabricación de materiales multiescalares es el dopado de la matriz polimérica (Figura 1.12 izquierda), que es la metodología empleada en este trabajo de investigación. En ella, el nanorrefuerzo se dispersa homogéneamente en la resina que, posteriormente, se emplea como matriz para la fabricación del material compuesto. Existen diferentes técnicas para dispersar las nanopartículas de refuerzo en la matriz polimérica como son, por ejemplo, la agitación toroidal y el calandrado (basadas en la aplicación de fuerzas de cizalla) o la sonicación [Prolongo, 2014-a]. El principal inconveniente del empleo de matrices nanorreforzadas radica en el incremento de viscosidad que provoca la adición del refuerzo a la matriz [Miller, 2010] y que está condicionado por el contenido, tipo y grado de dispersión del nanorrefuerzo, entre otros factores. Este aumento de viscosidad de la resina puede provocar problemas de procesado al superarse los valores máximos sugeridos para una correcta infiltración (100 – 500 mPa.s) [Jiménez-Suárez, 2013]. Además, también pueden surgir problemas de filtrado durante el proceso de inyección de la resina dopada, lo que limitaría la mejora de propiedades en el material multiescalar [Reia da Costa, 2012].

Otra alternativa para la incorporación del nanorrefuerzo al material compuesto es el dopado de la fibra, que modifica la intercara fibra-matriz (Figura 1.12 centro). Teniendo en cuenta que esta intercara es crucial en la cadena de transferencia de tensión, dicha modificación podría aportar grandes beneficios, no sólo a nivel mecánico, sino también en otras propiedades como la conductividad térmica y eléctrica [Zhang, 2012]. La adición del nanorrefuerzo a la fibra se puede llevar a cabo empleando técnicas de electroforesis [Bekyarova, 2007] o crecimiento catalítico del nanorrefuerzo en la superficie de la fibra [Mathur, 2008], así como también mediante la pulverización de suspensiones del nanorrefuerzo sobre la propia fibra [Li, 2016-a]. Otra opción, es el dopado del “sizing” que distribuye directamente el nanorrefuerzo en la intercara fibra-matriz y, con ello, en el material compuesto final [Kostopoulos, 2017].

Por último, el nanorrefuerzo se puede introducir también en la región interlaminar del material compuesto (Figura 1.12 derecha) en forma de velos, films o buckypapers que se incorporan durante el apilado de las diferentes capas [Shin, 2015]. Una de las principales ventajas de esta técnica es que el nanorrefuerzo se encuentra perfectamente localizado en la región interlaminar del material compuesto, que es una de las zonas susceptibles de fallo en estos materiales.

La introducción de nanorrefuerzos en los materiales compuestos conllevaría una importante mejora de sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, así como el desarrollo de otras utilidades, como su mayor resistencia química y térmica y mayor estabilidad en ambientes agresivos, dando lugar a materiales multifuncionales. Una de las razones por las que este tipo de materiales ha recibido gran atención en los últimos años es que los materiales multifuncionales ofrecen una vía para reducir el tamaño, peso y, por tanto, el coste de los elementos estructurales, mientras se mejora su eficiencia, seguridad y versatilidad [Kostopoulos, 2017].

Las resina epoxi es una de las matrices más empleada para la fabricación de materiales compuestos, especialmente en los de aplicación aeronáutica. La mayor parte de los logros conseguidos hasta el momento por la adición de grafeno a los materiales compuestos de matriz epoxi, se refieren a mejoras en las propiedades mecánicas. Así, en el trabajo realizado por Pathak y col., los autores fabricaron un material multiescalar compuesto por fibra de carbono, matriz epoxi y óxido de grafeno. Inicialmente, dispersaron el nanorrefuerzo en la resina y, después, impregnaron el tejido de fibra de carbono con esta resina modificada mediante moldeo por compresión. Los resultados mostraron que con un 0,3 % en peso de nanorrefuerzo se produce un incremento del 66 % en la resistencia a flexión, mientras que el módulo aumentó un 72 %. Además, la resistencia a cortadura interlaminar aumenta un 25 % como resultado del bloqueo mecánico y



la unión por puentes de hidrógeno del GO con las fibras de carbono y la resina epoxi [Pathak, 2016]. Umer y col. obtuvieron también un incremento del 30 % en la resistencia a flexión del material multiescalar de fibra de vidrio cuando se añade un 0,2 % en peso de óxido de grafeno a una resina epoxi [Umer, 2015]. Zhang y col. observaron un incremento del 34,2 % en la resistencia a tracción de materiales multiescalares de matriz epoxi y fibra de carbono cuando añadían un 5 % en peso de GO al “sizing” de la fibra de carbono. La adición de un 5 % en peso de GNPs a una matriz epoxi reforzada con fibra de vidrio corta también provoca un aumento del 19 y 42 % en la resistencia y módulo a tracción respectivamente, tal y como han demostrado Pegoretti y col. [Pegoretti, 2016].

Por otra parte, también se han observado mejoras en la conductividad eléctrica y térmica en materiales multiescalares de fibra de carbono y matriz epoxi nanorreforzada. Este es el caso de Li y col., que prepararon materiales compuestos grafeno/ fibra de carbono/ epoxi, mediante infusión de resina asistida por vacío. Para ello, en primer lugar dispersaron las GNPs en la resina mediante una calandra de tres rodillos y, posteriormente, inyectaron la resina dopada en el tejido de fibra de carbono. La conductividad eléctrica en el plano aumentó dos órdenes de magnitud y la conductividad térmica un 50 % con la adición de un 5 % en peso de GNPs a la matriz [Li, 2017]. Un aumento de la conductividad térmica semejante (48 %) fue obtenido por Kostagiannakopoulou y col. en materiales compuestos de fibra de carbono y resina epoxi nanorreforzados con un 15 % en peso de GNPs. La fabricación de estos materiales se llevó a cabo impregnando la fibra continua con la resina dopada y posteriormente aplicando el moldeo por compresión [Kostagiannakopoulou, 2016]. Por otro lado, Moriche y col. comprobaron que cuando una matriz epoxi dopada con GNPs funcionalizadas (12 % en peso) se empleaba para la fabricación de materiales multiescalares de fibra de vidrio, la conductividad eléctrica en el plano de los mismos era un orden de magnitud superior al valor que se obtenía para el nanocomposite correspondiente (en el rango de 10^{-4} S/m) [Moriche, 2016-a].

1.3. RESINAS TERMOESTABLES TIPO BENZOXACINA

Las resinas termoestables se emplean habitualmente como matrices para la fabricación de materiales compuestos. Existen distintos tipos de resinas termoestables como por ejemplo las de poliéster insaturado, epoxi, fenólicas o bismaleimidadas, entre otras. Sin embargo, la incipiente necesidad de materiales avanzados con propiedades mejoradas, es la fuerza impulsora para el desarrollo de nuevas resinas con elevada resistencia mecánica y módulo de Young, alta temperatura de servicio, así como mayor facilidad de procesado.

En este contexto, las resinas tipo benzoxacina, un nuevo tipo de resinas termoestables, han comenzado a despertar el interés de la comunidad científica, ya que combinan las principales ventajas de las resinas epoxi tradicionales y también de las fenólicas. Desde 1997, el número de artículos científicos sobre distintas vías de síntesis, modificaciones del monómero benzoxacina, mecanismos de curado y degradación, así como fabricación y propiedades de materiales compuestos con este tipo de resinas, se ha incrementado considerablemente, tal y como se refleja en la Figura 1.13.

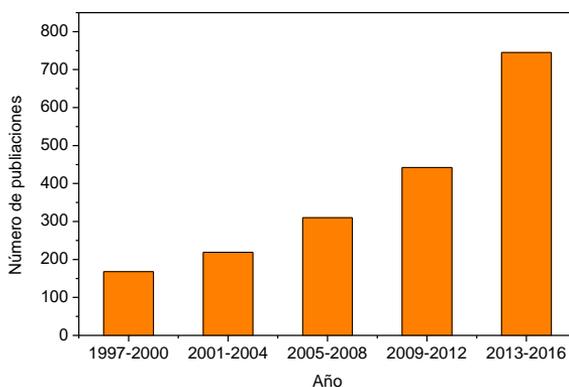


Figura 1.13. Evolución del número de publicaciones sobre resinas tipo benzoxacina entre 1997 y 2016.



El grupo funcional característico de la benzoxacina es un anillo oxazina (anillo heterocíclico de seis miembros con un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno) fusionado a un anillo benceno (Figura 1.14) que homopolimeriza mediante reacción de apertura del anillo oxazina sin necesidad de catalizadores o entrecruzantes [Dumas, 2017]. Además, el monómero de benzoxacina puede prepararse fácilmente a partir de materias primas muy económicas, lo que hace de estas resinas directas competidoras de las tradicionales epoxi en rendimiento y coste [Gielt, 2006].

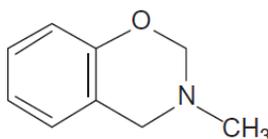


Figura 1.14. Estructura de la molécula de benzoxacina.

1.3.1. Desarrollo histórico y mecanismo de reacción.

La benzoxacina fue sintetizada por primera vez por Cope y Holly en 1940 [Holly, 1944], aunque el potencial de este tipo de resinas no fue reconocido hasta mucho más tarde. En 1949, Burke encontró que el anillo del monómero benzoxacina reaccionaba preferentemente con las posiciones –orto libres de compuestos fenólicos y formaba un puente de Mannich [Burke, 1949]. En 1973, Schreiber llevó a cabo estudios sobre las posibilidades de polimerización de la benzoxacina [Schreiber, 1973] y, en los años ochenta, Higginbottom reportó las posibles utilidades de las resinas tipo benzoxacina después de su polimerización [Higginbottom, 1985]. Sin embargo, a pesar de su larga historia, no fue hasta 1994 cuando Ning e Ishida evaluaron por primera vez las propiedades de este tipo de resinas [Ning, 1994].

El método tradicionalmente empleado para la síntesis de la benzoxacina utiliza como reactivos fenol, formaldehído y una amina primaria (alifática o aromática). Empleando varios tipos de fenoles y de aminas con distintos grupos funcionales sustituyentes, se puede sintetizar múltiples tipos de monómero benzoxacina, siendo uno de los más populares el que se obtiene empleando bisfenol-A y anilina [Ishida, 2011]. Debido a esto, la estructura molecular de las resinas tipo benzoxacina ofrece una enorme flexibilidad en el diseño, lo que permite que las propiedades de estas resinas curadas puedan adaptarse a un amplio campo de aplicaciones [Ghosh, 2007].

Las resinas tipo benzoxacina, como se ha mencionado anteriormente, polimerizan mediante una reacción de apertura de anillo inducida térmicamente (Figura 1.15). El anillo de seis miembros de la benzoxacina tiene una estructura en forma de silla irregular con cierta tensión anular que facilita la reacción de apertura de anillo bajo ciertas condiciones. Además, debido a su alta basicidad, tanto el oxígeno como el nitrógeno del anillo oxazina, pueden actuar como potenciales sitios catiónicos para el inicio de la polimerización, haciendo así que el anillo sea susceptible de abrirse [Yagci, 2009]. Este tipo de reacciones son una forma de polimerización por adición en la que el extremo terminal del polímero actúa como un centro reactivo, donde otros monómeros se unen para formar una cadena de polímero más larga a través de la propagación iónica. Generalmente, la funcionalidad contenida en los materiales cíclicos de partida, así como el tamaño del anillo tienen efectos decisivos sobre la reacción de polimerización [Jubsilp, 2011]. La benzoxacina monofuncional normalmente produce polímeros lineales con alto peso molecular [Reiss, 1985]. Sin embargo, si el anillo benceno es suficientemente reactivo, esta benzoxacina monofuncional puede dar lugar a polímeros entrecruzados. Desde el punto de vista industrial los monómeros de benzoxacina que presentan un mayor interés son los multifuncionales, ya que éstos dan lugar fácilmente a materiales entrecruzados.

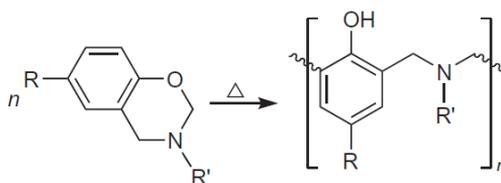


Figura 1.15. Reacción de polimerización de las resinas tipo benzoxacina.

La cinética de curado de la benzoxacina ha sido ampliamente estudiada [Ren, 2015; Santhosh Kumar, 2006; Liu, 2014; Ambrožič, 2015]. La velocidad de polimerización por apertura de anillo se ve afectada de forma compleja por el impedimento estérico y las propiedades electrónicas de los grupos funcionales circundantes. Además, el impedimento estérico de los radicales que están unidos al átomo de nitrógeno tiene un profundo efecto en la conversión del monómero [Ishida, 2011].

1.3.2. Propiedades de las resinas tipo benzoxacina.

Las resinas tipo benzoxacina se caracterizan por sus buenas propiedades térmicas, químicas, físicas, eléctricas y mecánicas, lo que hace que se perfilen como una buena alternativa para aplicaciones en la que se emplean otro tipo de materiales poliméricos con peores prestaciones. Además, estas resinas presentan una serie de propiedades únicas que no se han observado a menudo en otros polímeros más conocidos y que se describen a continuación.

- a) Cambios volumétricos inapreciables. Durante la polimerización, las resinas termoestables experimentan una contracción del 2 – 10 %, mientras que en el caso de termoplásticos esta contracción es aún mayor [Russell, 1993]. Sin embargo, durante el curado, las resinas tipo benzoxacina presentan una contracción casi nula con alta

integridad mecánica [Liu, 2000]. La mayor parte de los monómeros de benzoxacina experimentan un cambio de volumen del ± 1 % después de la polimerización. En los materiales compuestos la contracción durante la polimerización genera tensiones residuales que pueden provocar defectos en la pieza final e incrementar los efectos adversos de la humedad. Estas tensiones residuales puede reducirse o eliminarse cuando se emplean materiales de baja contracción, aportado así grandes beneficios al material compuesto.

- b) Baja absorción de agua. Uno de los problemas más comunes en las resinas de poliéster, poliimidas, fenólicas, epoxi y bismaleimidas es la elevada cantidad de agua absorbida en condiciones de saturación. En estas condiciones, tanto las resinas epoxi como las fenólicas absorben hasta un 3-20 % en peso de agua debido a la presencia de grupos polares [Maggana, 1999; Papanicolaou, 2006; Zou, 2008]. Las resinas tipo benzoxacina también contienen grupos polares como los -OH del fenol y la base de Mannich (CH_2NCH_2) Sin embargo, contrariamente a lo que cabría esperar, la absorción de agua en estas resinas es muy inferior, situándose en valores en torno al 1,9 % para las resinas basadas en bisfenol-A y anilina [Ishida, 1996]. Además, el uso de fenoles y aminas con radicales hidrofóbicos puede hacer que este valor sea aún menor.
- c) Elevada temperatura de transición vítrea. Las resinas basadas en benzoxacina presentan elevadas temperaturas de transición vítrea (T_g), que oscilan aproximadamente entre los 160-400 °C. En polímeros termoestables, la temperatura de transición vítrea aparente coincide aproximadamente con la temperatura de polimerización, siempre y cuando ésta sea inferior a la temperatura de transición



vítrea final del material. Sin embargo, si el mecanismo de polimerización se lleva a cabo de forma que el movimiento local de las cadenas de polímero permite reacciones adicionales, entonces la T_g continúa aumentando por encima de la temperatura de curado. Éste es el caso de las resinas tipo benzoxacina, en las que existen muchos sitios reactivos disponibles y los anillos benceno, con los que reaccionan estos sitios reactivos, son también abundantes [Ishida, 2011].

- d) Rápido desarrollo de propiedades físicas y mecánicas. Los polímeros de condensación, tales como las resinas epoxi, desarrollan sus propiedades físicas y mecánicas lentamente a bajos grados de conversión y, sólo se logran unas buenas propiedades a altas conversiones. Esto contrasta con la polimerización por adición de las resinas tipo benzoxacina, donde se lleva a cabo un rápido aumento de peso molecular en las primeras etapas de la polimerización. Como consecuencia de esto, estas resinas desarrollan su temperatura de transición vítrea y otras propiedades mecánicas rápidamente a medida que la reacción de polimerización avanza. Por ejemplo, en las resinas basadas en bisfenol-A y anilina se alcanza el 80 % en el desarrollo de su T_g cuando su conversión es del 50 % [Kanchanasopa, 2001].
- e) Buena resistencia al fuego. La inflamabilidad de los materiales es una propiedad muy importante, ya que los requerimientos legales en este campo son cada vez más estrictos. En la descomposición termo-oxidativa de los materiales, pequeños fragmentos combustibles se mueven hacia la superficie del material y, finalmente, hasta el frente de llama, donde un suministro rico de oxígeno quema los gases

inflamables. El calor generado por este proceso, proporciona la energía necesaria para la degradación térmica sostenible, de forma que este ciclo se repite a medida que el material continúa quemándose. El residuo carbonoso que se produce durante la combustión del material reduce la velocidad de difusión los gases inflamables hacia el frente de llama y, por tanto, aumenta su resistencia al fuego. Muchos materiales presenta un porcentaje de residuo carbonoso bajo cuando se someten a degradación térmica a 800 °C en atmósfera inerte. Para las resinas epoxi, este residuo carbonoso es del 5-15 % y en el caso de la resinas fenólicas aumenta hasta el 30-55 % [Levchik, 2004]. Las resinas tipo benzoxacina presenta un residuo carbonoso del 35-75 %, superior al de las resinas fenólicas tradicionales, lo que le confiere unas buenas propiedades al fuego [Hacaloglu, 2011].

1.3.3. Nanocomposites de matriz benzoxacina.

La introducción de nanorrefuerzos en resinas tipo benzoxacina es una de alternativas que se propone para paliar algunos de los principales inconvenientes de estas matrices poliméricas, como son, por ejemplo, su carácter dieléctrico y limitada dureza [Biru, 2016]. Además, la incorporación de nanopartículas de refuerzo permite mejorar otras propiedades innatas de estas resinas, tales como su estabilidad térmica y resistencia al fuego. Aunque el número de trabajos relacionados con la preparación y caracterización de nanocomposites basados en benzoxacina es mucho más limitado que para el caso de las resinas epoxi, las mejoras más significativas obtenidas por la incorporación de nanorrefuerzos a estas tipo de resinas se detallan a continuación.



Diferentes trabajos han demostrado que la adición de nanotubos de carbono a resinas tipo benzoxacina produce un aumento de su temperatura de transición vítrea. Así, por ejemplo, Dumas y col. consiguieron aumentar 50 °C la T_g de la benzoxacina al añadir un 1,5 % en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) [Dumas, 2014]. Otros investigadores han obtenido incrementos más modestos en esta propiedad empleando el mismo tipo de nanorrefuerzo. Huang y col. han reportado un aumento máximo de 14 °C al emplear un 1,5 % en peso de MWCNTs purificados con H_2SO_4 y HNO_3 [Huang, 2011], mientras que Zúñiga y col. encontraron que la T_g de esta resina aumentaba 25 °C cuando se dopada con un 0,5 % en peso de MWCNTs [Zúñiga, 2014]. En todos los casos, este incremento ha sido atribuido a una buena interacción entre los nanotubos de carbono y la resina que limita el movimiento de las cadenas poliméricas en el nanocomposite. Por el contrario, mayores cantidades de nanorrefuerzo provocan justamente el efecto contrario, es decir, una disminución en la T_g como consecuencia de la presencia de aglomerados que aumentan el volumen libre de resina y disminuyen la densidad de entrecruzamiento, lo que favorece el movimiento de las cadenas poliméricas. Además, la presencia de nanotubos de carbono también mejora notablemente la conductividad eléctrica de las resinas tipo benzoxacina. Concretamente, con un 0,3 % en peso de MWCNTs, Dumas y col. disminuyeron la resistividad de esta resina desde valores de 10^{13} hasta $10^3 \Omega.cm$ [Dumas, 2014], resultado muy semejante al obtenido por Zúñiga y col. cuando se emplea un 0,1 % en peso de este nanorrefuerzo [Zúñiga, 2014]. Además, estos últimos investigadores, también han demostrado que el efecto positivo de la adición de MWCNTs en las propiedades al fuego de la resina benzoxacina.

Por otra parte, el dopado de la benzoxacina con óxido de grafeno también aporta grandes beneficios tal y como han demostrado Revathi y col. que, con un 5 % en peso, consiguieron aumentar 30 °C la temperatura de transición vítrea de esta resina. Este aumento está asociado con el elevado grado de dispersión del

nanorrefuerzo en la matriz y, también, con la aparición de interacciones π - π entre las láminas de GO y la matriz tipo benzoxacina que restringe el movimiento de las cadenas poliméricas. Además, con este mismo porcentaje de nanorrefuerzo, la resistencia a tracción se incrementan un 52 % como consecuencia de la buena adhesión y compatibilidad entre el refuerzo y la matriz polimérica [Revathi, 2016].

Finalmente, Plengudomkit y col. prepararon nanocomposites de benzoxacina con elevados porcentajes (10-60 %) de GNPs de XG-Sciences con tamaño lateral entre 5-25 μm y espesor promedio de 15 nm. En general, observaron una mejora de propiedades térmicas y eléctricas a medida que aumentaba el porcentaje de nanorrefuerzo en la matriz, mientras que la resistencia a flexión experimentaba justamente el efecto contrario, es decir, una disminución de esta propiedad al aumentar el contenido de nanopartículas de grafeno. Con un 60 % en peso de GNPs la T_g aumentó 14 °C y se alcanzaron valores de conductividad térmica y eléctrica de 8 W/mK y 357 S/cm respectivamente. Además, el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, medido por DMA, experimentó un incremento del 322 % respecto a la benzoxacina sin modificar. Por el contrario, el valor de resistencia a flexión disminuye de 119,7 MPa para la resina neta hasta 41,7 MPa cuando ésta se dopa con un 60 % en peso de nanorrefuerzo [Plengudomkit, 2016].

1.3.4. Benzoxacina como matriz de materiales compuestos.

Las resinas epoxi, de poliéster insaturado, fenólicas y bismaleimidadas son, hasta el momento, las matrices termoestables más empleadas para la fabricación de CRFP. Sin embargo, estas matrices, debido a su estructura química característica, presentan algunas deficiencias en su procesado y rendimiento



como son, por ejemplo, una baja estabilidad térmica y una elevada contracción durante el curado que afecta a la estabilidad dimensional de los productos finales y provoca la formación de tensiones internas generando una disminución de las propiedades mecánicas del material. En el caso de las resinas fenólicas, la evolución de los volátiles durante el proceso de curado provoca un aumento de la porosidad en el laminado final y, además, para que estas matrices gocen de propiedades retardantes de llama es necesario doparlas con elementos que aporten estas características, con el consiguiente detrimento que esto conlleva en sus propiedades mecánicas.

Las matrices tipo benzoxacina pueden compensar las deficiencias de las resinas convencionales ya que, como se ha comentado anteriormente, presentan baja contracción durante el curado, lo que permite la fabricación de materiales compuestos con alta precisión dimensional. Además, en la reacción de polimerización por apertura de anillo de la benzoxacina no se generan subproductos, lo que minimiza la presencia de porosidad en los CFRP. Asimismo, las interacciones por puentes de hidrógeno y la rigidez de las cadenas moleculares de las resinas tipo benzoxacina después de su polimerización, son el resultado de su elevada resistencia térmica y buenas propiedades mecánicas, mientras que el átomo de nitrógeno del anillo oxacina mejora en gran medida su comportamiento como retardante de llama [Gu, 2011].

Los primeros trabajos sobre resinas tipo benzoxacina como matrices para la obtención de CFRP fueron llevados a cabo por Ishida y Shen en el año 1996, que fabricaron laminados de fibra de carbono unidireccional y dos tipos de matrices basadas en benzoxacina, mediante moldeo por compresión [Shen, 1996]. Estos materiales presentaron menor porosidad y mejores propiedades mecánicas que los obtenidos empleando otras matrices tradicionales como las bismaleimidadas o las poliamidas. Además, también comprobaron que los materiales compuestos con matriz benzoxacina eran más fácilmente procesables como consecuencia de

la buena solubilidad y moderada temperatura de moldeo de este tipo de resinas. Más tarde, Xiang y col. emplearon la benzoxacina para la producción de CFRP mediante moldeo por transferencia de resina (RTM) y postularon que esta matriz era ideal para la obtención de materiales compuestos con altas prestaciones, debido a su baja viscosidad en las condiciones de procesado, rápida reacción de polimerización a la temperatura de curado y buenas propiedades mecánicas [Xiang, 2005]. Los beneficios del empleo de resinas tipo benzoxacina como matrices para la fabricación de materiales compuestos de fibra de vidrio (GFRP) también han sido demostradas por Kimura y col. En su trabajo, comprobaron que los laminados fabricados con benzoxacina presentaban una temperatura de transición vítrea hasta 91 °C superior a los fabricados con una resina epoxi convencional, además de mejores propiedades mecánicas (resistencia a tracción, flexión e impacto) y comportamiento al fuego [Kimura, 2009]. Un estudio semejante fue llevado a cabo por Comer y col., que realizaron una evaluación de las propiedades mecánicas de paneles de material compuesto fabricados mediante infusión de resina líquida (LRI) con dos tipos de benzoxacina comercial (*Loctite BZ9120 AERO* y *Loctite BZ9130 AERO*), y los compararon con los producidos con una resina epoxi (*CYCOM 890*) y dos bismaleimidias (*CYCOM 5250-4* y *RTM 651*). El laminado con benzoxacina *BZ9120* presentó los mayores valores de resistencia a cortadura interlaminar (78,5 MPa), mientras que este valor fue un 24,8 % y 18,7 % más bajo cuando se empleó la benzoxacina *BZ9130* y la bismaleimida *RTM 65* respectivamente. De la misma forma, la *BZ9120* superó al resto de resinas en su comportamiento al flexión, alcanzando valores de resistencia de 1347 MPa, un 19 % superior al obtenido para el laminado con epoxi [Comer, 2014].

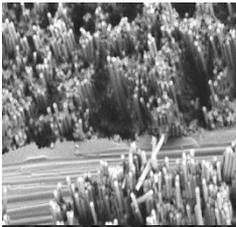
A pesar de sus excelentes propiedades, las resinas tipo benzoxacina son polímeros termoestables con una elevada densidad de entrecruzamiento que impide que la resina curada pueda absorber energía cuando se le aplica una tensión, lo que le confiere una naturaleza frágil. Por ello, los trabajos más



recientes en el campo de los materiales compuestos con matriz benzoxacina están relacionados con el aumento de su tenacidad, concretamente con el empleo de partículas y velos de termoplástico que se introducen entre las distintas capas de fibra de carbono. Así por ejemplo, Del Saz-Orozco y col. introdujeron dos tipos de partículas de poliéter sulfona (PES) en la región interlaminar de materiales compuestos de fibra de carbono y matriz tipo benzoxacina y obtuvieron un aumento de la tenacidad a la fractura interlaminar (G_{1c}) de un 139 % respecto al laminado de referencia. Esta mejora está asociada a la interacción por enlaces de hidrógeno de las partículas de PES durante el curado que da lugar a una fuerte interfase que juega un papel fundamental en la absorción de gran cantidad de energía durante el crecimiento de la grieta. Además, también comprobaron que la adición de estas partículas provocaba un aumento de la T_g del material compuesto [Del Saz-Orozco, 2016]. Por otro lado, en los últimos años, Nash y col. han reportado varios trabajos en los que evalúan la tolerancia al daño de laminados de benzoxacina cuando se incorporan velos de poliamida (PA) en la región interlaminar. Estos investigadores encontraron que la incorporación los velos termoplásticos disminuían entre un 24-36 % (dependiendo de la configuración de los mismos en el laminado) el área dañada después de la aplicación de una energía de impacto de 30 J, lo que asocian con un aumento en el espesor de la región interlaminar rica en resina, así como a la deformación plástica de la fibras de PA [Nash, 2016-a]. Asimismo, también realizaron un amplio estudio de la influencia de la incorporación de estos velos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz benzoxacina después de ser sometidos a envejecimiento hidrotérmico. Los resultados obtenidos en condiciones de saturación mostraron que, aunque los laminados que contenían los velos de PA absorbían mayor cantidad de agua, se producía un aumento de aproximadamente el 62 % en G_{1c} , mientras que el módulo a flexión y la T_g disminuían un 27 y 25 % respectivamente [Nash, 2015]. De la misma forma, la inclusión del velo de termoplástico es una alternativa efectiva a la hora

de mejorar las propiedades de tenacidad a la fractura en Modo II, especialmente en la iniciación de la grieta [Nash, 2016-b].

La obtención de materiales compuestos multifuncionales de matriz benzoxacina es otra de las líneas de investigación que ha empezado a emerger en los últimos años. Aunque el número de trabajos es todavía muy escaso, el dopado de la matriz con nanorrefuerzos basados en carbono proporciona interesantes mejoras en diferentes propiedades de los CFRP. Xu y col. insertaron covalentemente moléculas de benzoxacina a la superficie de CNTs y, posteriormente, la emplearon como matriz polimérica para la fabricación de materiales compuestos multiescalares de fibra de vidrio. Con aproximadamente un 6 % en peso de este nanorrefuerzo consiguieron aumentar un 44 % la resistencia a flexión, además de mejorar su estabilidad termo-oxidativa [Xu, 2013]. Igualmente, Dumas y col. obtuvieron un importante incremento en la estabilidad termomecánica (70 °C) y en la resistencia flexión, que aumento desde 520 hasta 700 MPa, cuando se emplea benzoxacina dopada con un 0,5 % en peso de CNTs como matriz para la fabricación de laminados de fibra de carbono [Dumas, 2017]. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno parcialmente reducido (0,25 % en peso) a la benzoxacina proporciona incrementos de hasta el 22 % en la resistencia a flexión y del 28 % en la resistencia a cortadura interlaminar de los CFRP, tal y como han demostrado Xu y col. [Xu, 2016].



2. OBJETIVO



2. OBJETIVO

El objetivo principal de la presente tesis es la **fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono (CFRP) y matriz benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno, con objeto de aumentar la conductividad térmica y eléctrica de la resina y del material compuesto multiescalar, sin perjudicar sus propiedades mecánicas.**

Para poder alcanzar este objetivo final, se proponen una serie de etapas a lo largo del trabajo de investigación que se detallan a continuación.

La primera fase se basa en la fabricación de nanocomposites de benzoxacina reforzada con nanopartículas de grafeno, que presenten un carácter multifuncional y que puedan ser empleados como matriz polimérica para la fabricación de CFRP. Esta etapa incluye los siguientes objetivos parciales:

1. Realizar una caracterización morfológica de las nanopartículas de grafeno que se van a añadir a la resina, determinando tanto su tamaño lateral como espesor, pureza y presencia de defectos. Esto permitirá explicar algunas diferencias en las propiedades de los nanocomposites reforzados con diferentes tipos de nanopartículas.
2. Analizar el grado de dispersión alcanzado empleando técnicas que tengan un bajo impacto ambiental, es decir, que eviten el uso de disolventes y que puedan ser aplicables a escala industrial.

3. Estudiar el efecto de la adición de nanorrefuerzos en la cinética de curado y los parámetros reológicos de la resina. Estas características tienen una gran influencia en el posterior procesado de los nanocomposites, por lo que es importante conocerlas para establecer la ventana de proceso en la fabricación de CFRP empleando técnicas de infusión de resina líquida.
4. Caracterizar el comportamiento físico-químico, térmico, mecánico y eléctrico del material nanocompuesto. Para ello, se incluye el estudio de:
 - La temperatura de transición vítrea de la benzoxacina con los distintos tipos de nanorrefuerzos. Esta propiedad es de suma importancia, ya que marca la máxima temperatura de trabajo sin pérdida de propiedades mecánicas.
 - El efecto de la presencia de nanopartículas de grafeno en la estabilidad térmica del material nanocompuesto, puesto que a menudo éste es un factor limitante tanto en el procesado como en la aplicación de estos nanomateriales.
 - Comportamiento mecánico de la benzoxacina dopada con las nanopartículas de grafeno, para verificar que no se produce una reducción significativa de las propiedades mecánicas.
 - Determinación del límite de percolación eléctrica, es decir, del contenido mínimo de nanopartículas para conseguir un nanocomposite conductor eléctrico. Asimismo, se evaluará el efecto de la presencia de estos nanorrefuerzos en la conductividad térmica de la benzoxacina.



- Durabilidad de los materiales nanocompuestos. Las resinas tienen tendencia a la absorción de agua cuando se encuentran expuestas a ambientes húmedos, lo que modifica sus propiedades. Por ello, se analizará el efecto que tiene la presencia de los nanorefuerzos en la matriz polimérica cuando ésta se somete a un proceso de envejecimiento hidrotérmico.
5. Selección del tipo y contenido de nanopartículas que maximicen tanto la conductividad térmica como eléctrica de la benzoxacina sin que se produzca un detrimento en sus propiedades mecánicas y que, además, presente una viscosidad adecuada para su empleo en el proceso de infusión de resina.

La segunda fase del trabajo de investigación se centra en el empleo de la benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno como matriz para la fabricación de materiales compuestos multiescalares de fibra de carbono con elevada conductividad térmica y eléctrica. Esta etapa se puede desglosar en los siguientes objetivos parciales:

1. Optimización del proceso de fabricación de manera que se eviten los fenómenos de filtrado.
2. Evaluación del efecto de la adición de nanopartículas de grafeno a la matriz de los materiales compuestos multiescalares en las distintas propiedades de los mismos:
 - Estudio de diferentes parámetros físico-químicos, como son el grado de curado, la temperatura de transición vítrea y la estabilidad térmica de los CFRP.

- Caracterización de las propiedades mecánicas del material compuesto para confirmar que no se produce una reducción notable de las mismas.
- Efecto del empleo de una matriz dopada con grafeno en la conductividad eléctrica, tanto en el plano como en el espesor, y en la conductividad térmica de los CRFP.
- Estudio de las propiedades barrera de los materiales multiescalares, así como la pérdida de propiedades mecánicas y físico-químicas que experimentan cuando se exponen a un proceso de envejecimiento hidrotérmico.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

3.1.1. Matriz basada en benzoxacina

La matriz polimérica empleada en esta tesis para el desarrollo de los nanocomposites y los materiales compuestos es una resina monocomponente basada en benzoxacina *LOCTITE BZ 9102 AERO* suministrada por *Henkel Corporation*. Esta matriz, que ha sido formulada para su aplicación en procesos de infusión de resina líquida, puede ser almacenada a temperatura ambiente durante un máximo de seis meses o congelada durante un año. Las principales características de esta resina están recogidas en la Tabla 3.1 y Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Propiedades de la resina *LOCTITE BZ 9102 AERO* sin curar (suministradas por el fabricante)

| <i>Benzoxacina sin curar</i> | |
|------------------------------|---------|
| Temperatura onset (DSC) | 233 °C |
| Temperatura de pico (DSC) | 245 °C |
| Entalpía de reacción (DSC) | 286 J/g |

Tabla 3.2. Propiedades de la resina LOCTITE BZ 9102 AERO curada
(suministradas por el fabricante)

| <i>Benzoxacina curada</i> | |
|--|-----------------------|
| Densidad | 1,2 g/cm ³ |
| T _{g-onset} : seca | 226 °C |
| T _{g-onset} : hot/wet | 181 °C |
| Resistencia a flexión | 172 MPa |
| Módulo a flexión | 4,5 GPa |
| Tenacidad a la fractura (G _{IC}) | 147 J/m ² |

3.1.2. Nanopartículas de grafeno

La matriz polimérica ha sido dopada con dos tipos de nanopartículas de grafeno suministradas por *XG-Sciences (M15)* y *Avanzare (Avangraphene-2)*. Las principales características de ambos tipos de materiales grafénicos se encuentran detalladas en Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Características de las nanopartículas de grafeno (suministradas por el fabricante).

| <i>Suministrador</i> | <i>XG-Sciences</i> | <i>Avanzare</i> |
|---|--------------------|-----------------|
| Identificación | M15 | Avangraphene-2 |
| Contenido en oxígeno (%) | < 1 | 0,5 – 1,5 |
| Espesor (nm) | ~ 6 | < 2 |
| Área superficial específica (m ² /g) | 120 - 150 | * |
| Dimensión lateral (µm) | 15 | 20 |

* No especificado por el fabricante



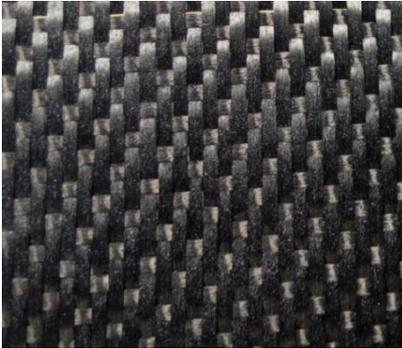
Las nanopartículas suministradas por XG-Sciences se obtienen por tratamiento térmico de compuestos de intercalación del grafito, que se fabrican intercalando mezclas de ácidos en las láminas de grafito [Klimek-McDonald, 2015]. Sin embargo, la producción de las nanopartículas *Avangraphene-2* se lleva a cabo, de acuerdo con la información proporcionada por el fabricante, por oxidación del grafito mediante el método de Hummers [Hummers, 1958] y posterior reducción mediante algún proceso termo-químico.

3.1.3. Tejidos de fibra de carbono

Para la producción de los materiales compuestos multiescalares (Capítulo 4.3) se ha empleado dos tipos de tejido de fibra de carbono en función del proceso de fabricación empleado.

- Para el proceso de infusión de resina líquida se ha empleado un tejido tipo satén (5H) *G0926 D 1304 TCT INJ E01 2F* suministrado por *Hexcel* con un gramaje de 370 g/m^2 y un espesor nominal de 0,37 mm. Este tejido contiene un ligante epoxi y tiene una disposición del 50% de la fibra como trama y 50% como urdimbre (Figura 3.1.a).
- El tejido *Hexforce® G0904 D 1070 TCT FLAG* se utilizó para la fabricación de materiales compuestos mediante impregnación manual por vía húmeda. Este tipo de material, también suministrado por *Hexcel*, suele emplearse en reparaciones y tiene un peso nominal de 193 g/m^2 y un espesor de 0,20 mm. Al igual que el otro tejido empleado, la disposición de la fibra es 50% en trama y 50% en urdimbre (Figura 3.1.b).

(a)



(b)

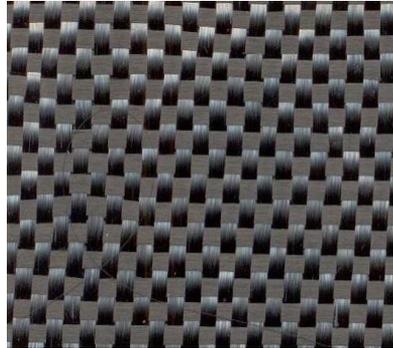


Figura 3.1. Tejidos de fibra de carbono empleados para la fabricación de materiales compuestos: (a) G0926 D 1304 TCT INJ E01 2F; (b) Hexforce® G0904 D 1070 TCT FLAG.



3.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN

3.2.1. Dispersión y preparación de nanocomposites

Para la dispersión de las nanoláminas de grafeno en la matriz benzoxacina se ha empleado una calandra de tres rodillos *Exakt 80E* (*Exakt GmbH*) y se siguió el procedimiento que se describe en la Tabla 3.4 y que está basado en un estudio previo realizado en el departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos [*Prolongo, 2013-b*].

Finalizado el proceso de dispersión, las mezclas se desgasificaron a 105 °C, empleando vacío y agitación magnética. Posteriormente, la mezcla se vierte en un molde de acero, que previamente ha sido tratado con un agente desmoldeante semipermanente (*Loctite 700-NC*) y precalentado a 110 °C. El curado se realizó en estufa de acuerdo con el ciclo de curado sugerido por el fabricante de la resina (Figura 3.2). Para finalizar, las muestras curadas se desmoldean y se someten a un postcurado a 200 °C durante 1 hora.

Tabla 3.4. Parámetros empleados en la calandra para el proceso de dispersión.

| <i>Etapa</i> | <i>Gap rodillos (μm)</i> | <i>Número de ciclos</i> | <i>Velocidad rodillos (rpm)</i> | <i>Temperatura rodillos (°C)</i> |
|--------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 120 - 40 | 1 | 250 | 50 |
| 2 | 75 - 25 | 1 | 250 | 50 |
| 3 | 45 - 15 | 1 | 250 | 50 |
| 4 | 15 - 5 | 4 | 250 | 50 |

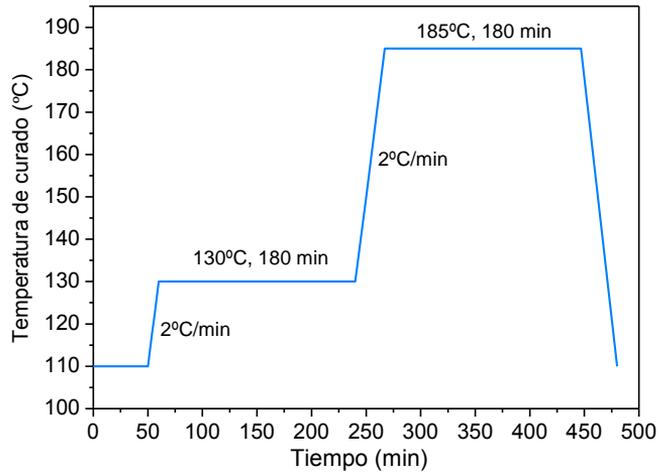


Figura 3.2. Ciclo de curado de la resina benzoxacina.

Se fabricaron un total de cinco nanocomposites empleando ambos tipos de nanopartículas de grafeno y diferentes porcentajes en peso, tal y como se muestra en el siguiente esquema (Figura 3.3). La composición de todos los nanocomposites fabricados junto con la nomenclatura utilizada para su designación está recogida en la Tabla 3.5.

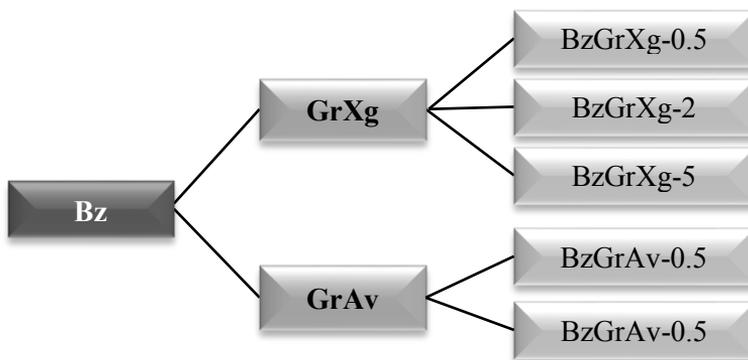


Figura 3.3. Esquema de los distintos nanocomposites empleados.



Tabla 3.5. Nomenclatura de todos los nanocomposites fabricados.

| <i>Código</i> | <i>Composición</i> |
|---------------|---------------------------------|
| Bz | Benzoxacina |
| BzGrXg-0.5 | Benzoxacina + 0,5 % XG-Sciences |
| BzGrXg-2 | Benzoxacina + 2 % XG-Sciences |
| BzGrXg-5 | Benzoxacina + 5 % XG-Sciences |
| BzGrAv-0.5 | Benzoxacina + 0,5 % Avanzare |
| BzGrAv-2 | Benzoxacina + 2 % Avanzare |

Algunos de los contenidos indicados no se han empleado para todos los ensayos por motivos que se justificarán en su momento. En todos los casos se ha analizado la benzoxacina sin dopar para poder evaluar el efecto de la adición de las nanopartículas de grafeno.

3.2.2. Fabricación de materiales multiescalares

La fabricación del material multiescalar se realizó empleando dos técnicas diferentes: infusión de resina líquida e impregnación manual por vía húmeda.

3.2.2.1. Infusión de resina líquida (LRI, *Liquid Resin Infusion*).

En procesos de infusión de resina líquida una de las partes del molde es rígida, mientras que la otra es una membrana flexible que se usa para hacer vacío. La resina líquida, por diferencia de presiones, fluye en la dirección longitudinal y del espesor de la preforma contenida en el molde, mojando las fibras y rellenando

todas sus cavidades. Aunque esta técnica permite fabricar componentes de gran tamaño, sin embargo, el acabado superficial solamente es bueno en la parte en contacto con el molde rígido y el porcentaje de huecos contenidos puede llegar a ser alto, lo que limita su aplicación en aquellos sectores en los que los niveles de porosidad admitidos sean muy bajos [Hoa, 2009].

Mediante LRI se fabricaron paneles de 300 x 300 x 2 mm³, empleado seis capas de tejido *G0926 D 1304 TCT INJ E01 2F*, todas ellas haciendo coincidir la dirección 0° del tejido, marcada con una fibra de aramida de referencia. Las distintas operaciones desarrolladas durante la fabricación se detallan en los siguientes puntos:

- a) Primeramente, se llevó a cabo el conformado de las seis telas, ya que el tejido empleado contiene un ligante epoxi. Para ello, todas las capas de tejido de carbono se colocaron sobre una placa metálica y se realizó una bolsa de vacío sencilla. Posteriormente, todo el montaje se introdujo en estufa.

- b) Una vez obtenida la preforma de fibra de carbono, se preparó el montaje para realizar la infusión, que se encuentra detallado en la Figura 3.5. Sobre una placa metálica, que había sido tratada con agente desmoldeante, se colocó la malla de distribución y anexa a ella la omega de distribución, por la que se realizará la inyección. Encima de la malla de distribución se colocó un film desmoldeante, tejido pelable, el conformado de fibra de carbono y, sobre este, de nuevo, el tejido pelable y el film desmoldeante (Figura 3.5.a). Para terminar, se situó un tejido aireador y se cerró la bolsa de vacío (Figura 3.5.b).



- c) A continuación, se calculó la cantidad de resina necesaria para obtener un laminado con un 40 % en volumen de fibra. Se vertió el contenido en el calderín de inyección y se calentó a 110 ± 10 °C, que es la temperatura de inyección recomendada por el fabricante de la resina para poder impregnar sin dificultad el conformado de fibra de carbono. Posteriormente, la resina se desgasificó durante 15 minutos.
- d) La placa metálica con el montaje de infusión, conectado a vacío, se introdujo en la estufa y se pre-calentó a 110 °C. El proceso de infusión se lleva a cabo por diferencia de presiones, ya que el calderín se encuentra a temperatura ambiente y el conformado está sometido a vacío, de tal forma que cuando se abre la llave del calderín, la resina fluye inmediatamente e impregna el conformado. Finalizada la inyección, se realizó el curado siguiendo el ciclo de curado indicado por el fabricante de la resina. El panel curado se desmoldeó y se sometió a un postcurado en estufa a 200 °C durante una hora.

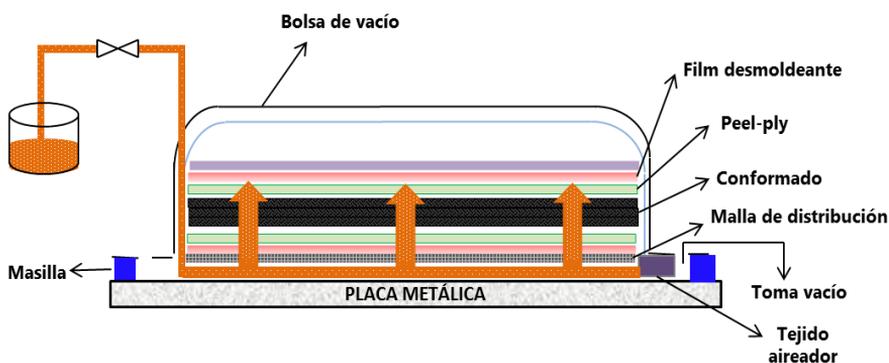


Figura 3.4. Montaje para el proceso de infusión de resina líquida.

(a)



(b)

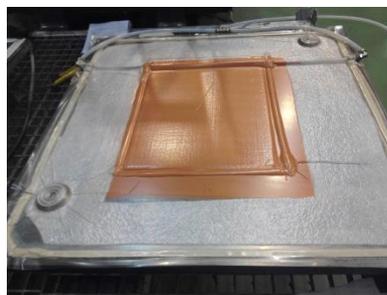


Figura 3.5. Fabricación por LRI: (a) Omega de distribución y conformado con el tejido pelable y film desmoldeante; (b) bolsa de vacío final.

Por LRI se fabricaron dos laminados, uno de referencia con la benzoxacina neta y otro con la resina dopada con un 0,5 % de GrXg. Además, se intentó también fabricar un panel con un 2 % de nanopartículas de XG-Sciences pero, debido a los problemas de filtración, no se llevó a cabo la correcta impregnación del conformado, por lo que no fue posible su caracterización. La identificación y composición de estos paneles está recogida en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Identificación, composición y apilado de los paneles fabricados por LRI.

| <i>ID panel</i> | <i>% GrXg</i> | <i>Tejido</i> | <i>Apilado</i> |
|-----------------|---------------|---------------|------------------|
| LRI-Bz | 0 | | |
| LRI-Xg-0.5 | 0,5 | G0926 | (0) ₆ |
| LRI-Xg-2 | 2 | | |



3.2.2.1. Impregnación manual por vía húmeda (WLU, Wet Hand Lay-up).

La impregnación manual por vía húmeda se encuentra dentro de las técnicas consideradas de molde abierto y es uno de los métodos de fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica más antiguo.

Las principales ventajas de esta técnica son que permite fabricar partes complejas de gran tamaño con bajos costes de producción (ya que se trata de un proceso relativamente sencillo) y, además, se puede emplear con una amplia gama de materiales. Sin embargo, la ausencia de control sobre el espesor final del componente, así como sobre el volumen de huecos y de fibra, hacen que esta técnica sólo se utilice para la fabricación de elementos sometidos a bajas cargas en los que la precisión dimensional no sea crítica. [*Miracle, 2001; Mazumdar, 2001*]

La fabricación de materiales compuestos mediante impregnación manual por vía húmeda se llevó a cabo tal y como se describe a continuación:

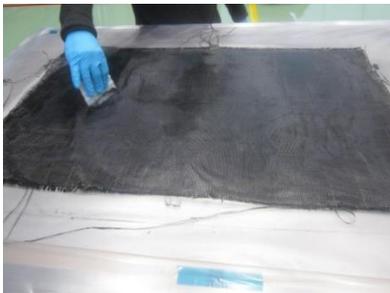
- a) En primer lugar, se cortó un área de tejido *Hexforce® G0904 D 1070 TCT FLAG* de tamaño suficiente para poder fabricar un laminado de dimensiones 300 x 300 mm y seis capas en dirección 0°. El tejido se pesó, con objeto de poder calcular la masa de resina que permita obtener un laminado con un 60% en volumen de fibra.
- b) Tanto la resina como la placa metálica sobre la que se realizará el proceso se calentaron a 70 °C para que la viscosidad de la resina disminuya y resulte más sencilla la impregnación (Figura 3.6.a).

- c) Posteriormente, se preparó una placa metálica, que previamente había sido tratada con agente desmoldeante y se realizó la compactación de las distintas capas. En primer lugar, se compactaron solamente tres capas aplicando vacío durante 15 minutos y, más tarde, las otras tres. El proceso se repitió con las tres telas restantes (Figura 3.6.b).

- d) Finalizada la compactación, se preparó la bolsa de vacío para el curado tal y como se muestra en la Figura 3.7. Sobre la preforma impregnada con el film desmoldeante y el tejido sangrador de fibra de vidrio, se situó un film desmoldeante no perforado y encima un tejido aireador, que favorece la extracción de volátiles durante el proceso de curado. Para terminar, se colocó y selló la bolsa que contiene dos tomas de vacío (una de extracción y otra de registro).

- e) El curado se llevó a cabo en estufa y se aplicó el ciclo de curado recomendado por el fabricante de la resina (Figura 3.2). Por último, el panel curado se desmoldeó y se realizó un post-curado a 200 °C durante una hora.

(a)



(b)

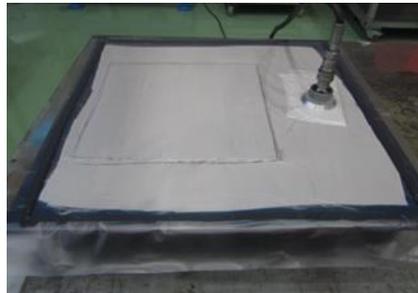


Figura 3.6. Proceso de apilado húmedo: (a) impregnación de la fibra de carbono con la resina y (b) bolsa de vacío para la compactación.

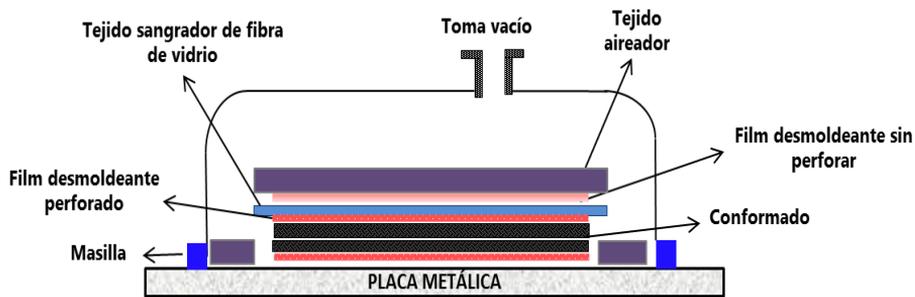


Figura 3.7. Bolsa de vacío para el curado del laminado.

Mediante esta técnica se fabricaron tres laminados, uno de referencia con la benzoxicina neta y otros dos con la resina dopada con un 0,5 y 2 % en peso de GrXg. La identificación y composición de estos paneles está recogida en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Identificación, composición y apilado de los paneles fabricados por WLU.

| <i>ID panel</i> | <i>% GrXg</i> | <i>Tejido</i> | <i>Apilado</i> |
|-----------------|---------------|---------------|------------------|
| WLU-Bz | 0 | | |
| WLU-Xg-0.5 | 0,5 | G0904 | (0) ₆ |
| WLU-Xg-2 | 2 | | |

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Las medidas de DRX se realizaron en un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO*. La radiación empleada corresponde con la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 0,15406$ nm) operando a un potencial de 45 kV y empleando una intensidad de corriente eléctrica de 300 mA. Se barrió un intervalo de ángulos (2θ) de 10° hasta 90° con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de adquisición de 20 s.

El tamaño de cristal a lo largo del eje c , (L_c) y del eje a (L_a) se ha calculado a partir de la ecuación de Scherrer [Saikia, 2009], particularizada para el caso de materiales de carbono por Warren [Biscoe, 1942], haciendo uso de las reflexiones (002) y (110) obtenidas en el difractograma:

$$L_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{002}} \quad (3.1)$$

$$L_a = \frac{1,84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{110}} \quad (3.2)$$

donde λ representa la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción y $\beta_{1/2}$ es la anchura a la mitad de la altura del pico de reflexión correspondiente (B), expresada en radianes y corregida por un factor de ensanchamiento propio del equipo corregido con un patrón de calcita (b) según la expresión:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3.3)$$



Además, se midió el espacio interplanar de la familia de planos (002) característicos del orden tridimensional (d_{002}):

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{002}} \quad (3.4)$$

A partir de los resultados del tamaño de cristal a lo largo del eje c y del espacio interplanar, se puede hacer una estimación del número de láminas agregadas (n) mediante la aproximación:

$$n = 1 + \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3.5)$$

3.3.2. Técnicas espectroscópicas

3.3.2.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de gran variedad de materiales. El equipo empleado para la espectroscopía Raman es un *Horiba Jobin–Yvon HR800UV* con una longitud de onda de excitación de 632,8 nm correspondiente con un láser He-Ne. El barrido se realiza empleando un tiempo de adquisición de 40 s acumulando 5 medidas con una apertura de 500 μm . Los espectros se obtuvieron en aire y a temperatura ambiente en dos rangos espectrales de: 1200 - 1700 cm^{-1} y 2300 - 2700 cm^{-1} .

3.3.2.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

A partir de los espectros de infrarrojo se pueden identificar distintos grupos funcionales de los materiales. Concretamente, en este trabajo, se empleó para identificar posibles grupos funcionales residuales presentes en las nanopartículas de grafeno como consecuencia de la reducción incompleta del óxido de grafeno y, también, para conocer los principales enlaces presentes en la benzoxacina.

Para los espectros de infrarrojo se empleó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iN10/ Nicolet iZ10 y se utilizaron dos accesorios: uno de transmisión para el caso de las GNPs y el de reflectancia total atenuada (ATR) para la benzoxacina y los nanocomposites. En todos los casos, se empleó el detector DTGS (Deuterated Tryglycine Sulfate) y las medidas se realizaron en el rango espectral situado entre los números de onda 4000 a 700 cm^{-1} . Se registraron 32 barridos para cada muestra con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3.3. Técnicas microscópicas

3.3.3.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica se empleó para el estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de grafeno en la matriz polimérica, así como para evaluar la variación de su tamaño después de la aplicación de la calandra para su dispersión, ya que las GNPs tienen un área lateral micrométrica que permite que puedan ser observadas mediante esta técnica. Para ello se empleó un microscopio *Leica DMR* y el software para el tratamiento de imágenes es el *Image-ProPlus*.



Además del estudio del grado de dispersión, esta técnica se empleó para la localización y caracterización de posibles daños y defectos como puede ser la presencia de grietas, huecos o delaminaciones, tanto en el material compuesto como en los nanocomposites. En este caso, se ha empleado un microscopio *Nikon Eclipse LV150* y el software de tratamiento de imágenes *Leika Application Suite versión 4.9.0*.

Finalmente, la microscopía óptica también se utilizó para evaluar el modo de fallo de las probetas empleadas para el ensayo de cortadura interlaminar. Para ello, se empleó un microscopio estereoscópico *Nikon SMZ800*.

3.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM se ha utilizado para obtener una primera aproximación de la calidad de las nanopartículas de grafeno, proporcionando una visión global de su tamaño y su organización, que habitualmente es desordenada (Figura 3.8). Además, esta técnica también se ha empleado para estudiar las superficies de fractura, tanto criogénica como la obtenida en los ensayos mecánicos, de los nanocomposites y los materiales compuestos.

Las diferentes muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-2400N* con un detector de electrones secundarios operando a un potencial de 15 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. Las imágenes se obtuvieron con el detector de electrones secundarios ya que, al tratarse de dos materiales basados principalmente en carbono, con el detector de electrones retrodispersados no se observan diferencias composicionales.

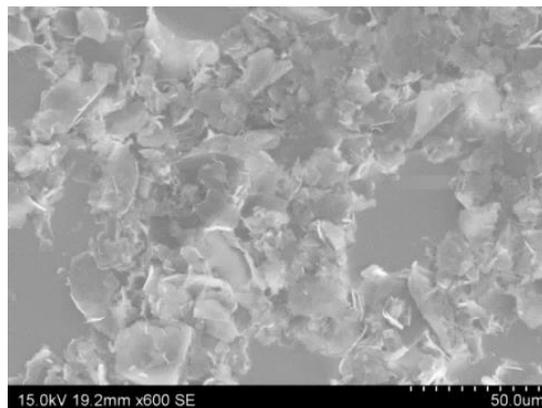


Figura 3.8. Imagen de una muestra de GNPs.

Todas las muestras fueron metalizadas con una aleación de oro que evita la acumulación de carga electrostática en la muestra. Para ello se empleó una metalizadora *Bal-Tec modelo SCD-005 sputter*. Las condiciones utilizadas para obtener el recubrimiento, de aproximadamente 5-10 nm, fueron una intensidad de 30 mA durante 90 s. Una vez recubierta la muestra se cierra el circuito por el que circulará la corriente eléctrica con pintura de grafito desde la superficie hasta el portamuestras de aluminio.

3.3.3.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

Para analizar la dispersión de las nanopartículas de grafeno en la matriz, así como estudiar la intercara matriz-refuerzo se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *Philips Nova NanoSEM FEI 230* que tiene una resolución de 2 nm y que permite obtener un mayor detalle de la zona objeto de estudio. Los voltajes empleados estuvieron comprendidos entre los 3 y 5 kV y, para su observación, las muestras se recubrieron con una capa de Pt de 5 nm.



3.3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se ha utilizado para analizar las características morfológicas de las nanopartículas de grafeno, así como el grado de dispersión de las GNPs en la resina benzoxacina. Para ello, se empleó un microscopio electrónico de transmisión *Philips CM200* equipado con un *objetivo supertwin* y un *filamento de LaB₆* de 200 kV.

Las nanopartículas se dispersaron en acetona mediante un baño de ultrasonidos y posteriormente se colocaron en una rejilla de cobre para su estudio. Para la observación de los nanocomposites, las muestras se cortaron por ultramicrotomía criogénica en un *Leica EM FCS* equipado con una cuchilla de diamante que permite obtener muestras con un espesor lo suficientemente pequeño (del orden de 40 nm), como para permitir el estudio por esta técnica.

3.3.4. Caracterización térmica

3.3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) ha sido empleada para el estudio de la cinética de curado de la resina y de los diferentes nanocomposites. El equipo empleado es un *TA Instruments Q2000* calibrado con indio y ciclohexano. Las muestras, con una masa de entre 5-10 mg, se introdujeron en unas cápsulas de aluminio que se cierran herméticamente.

Se realizaron ensayos dinámicos a una velocidad de calentamiento de 2, 5, 10 y 15 °C/min y también isoterms a temperaturas comprendidas entre los 170 y 210 °C. A partir de los termogramas obtenidos en el DSC, se puede calcular la velocidad de reacción (da/dt) y la conversión alcanzada (α) de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_t} \frac{dH}{dt} \quad (3.6)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_t} \quad (3.7)$$

siendo ΔH_t el de reacción generado cuando una muestra sin curar se lleva hasta la polimerización completa, dH/dt la velocidad de generación de calor y ΔH_r el calor de reacción calculado como el área bajo la curva de flujo de calor de DSC hasta un tiempo t .

Esta técnica también se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea y el grado de curado de los nanocomposites curados y de los materiales compuestos. En este caso, todas las muestras fueron sometidas a un barrido de calentamiento a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 330°C de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013. Aunque esta norma recoge diferentes criterios para la determinación de la T_g , en este trabajo se ha empleado la temperatura a la mitad de la anchura de la transición vítrea.

Por otro lado, se ha empleado la calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) para el cálculo de los tiempos de vitificación (t_{vit}) en curados isoterms realizados tanto a la benzoxacina como a los nanocomposites, ya que este fenómeno está asociado con el progreso de la señal de la capacidad calorífica reversible ($C_{p_{rev}}$). Concretamente, en esta tesis, el t_{vit} ha sido determinado como el punto de inflexión de la señal de $C_{p_{rev}}$ frente al tiempo de curado isoterms.



En el MDSC se superpone un programa de temperatura sinusoidal al perfil de temperatura lineal convencional, de tal forma que la temperatura promedio de la muestra (T) cambia con el tiempo (t) de una forma no lineal, que puede ser expresada matemáticamente como [Gracia-Fernández, 2010]:

$$T = T_0 + \beta t + A_T \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

donde T_0 es la temperatura inicial del experimento, β es la velocidad de calentamiento, A_T es la amplitud de la onda sinusoidal de temperatura y ω es la frecuencia de la oscilación.

El flujo de calor resultante de la aplicación de una rampa de temperatura modulada tiene también forma sinusoidal con una amplitud A_{HF} . El Cp_{rev} puede entonces definirse como:

$$Cp_{rev} = K_{Cp} \frac{A_{HF}}{A_T W} \quad (3.9)$$

donde K_{Cp} es una constante de calibración y $A_T W$ representa la amplitud de la rampa de calentamiento. El Cp_{rev} se calcula dividiendo la amplitud del flujo de calor entre la amplitud de la rampa de calentamiento, de tal forma que el flujo de calor reversible (HF_{rev}) es igual al Cp_{rev} multiplicado por la rampa de calentamiento subyacente. En procesos cuasi-isotermos, la rampa de calentamiento es cero y, por tanto, HF_{rev} es también cero, del tal forma que el flujo total del calor (HF) es igual al flujo de calor no reversible (HF_{nonrev}). Es importante señalar que, dependiendo de las condiciones experimentales y de otros factores, los procesos físicos reversibles pueden verse reflejados en el HF_{rev} , en el HF_{nonrev} o en ambas señales. Exactamente lo mismo sucede con los procesos químicos no reversibles.

3.3.4.2. Termogravimetría (TGA)

El TGA es una técnica que se emplea para determinar la estabilidad térmica de un material, así como la fracción de sus componentes o impurezas, determinada mediante el cambio de peso a medida que se aumenta la temperatura en atmósfera inerte o en aire.

Esta técnica se empleó para estimar la pureza de las nanopartículas de grafeno y también para determinar el efecto de la adición de GNPs en la estabilidad térmica de los nanocomposites y del material compuesto.

El análisis termogravimétrico se realizó en una *termobalanza TA Instruments Q500* empleando rampas de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Los experimentos en atmósfera inerte se realizaron con un flujo de nitrógeno de 90 ml/min.

3.3.4.3. Caracterización reológica

Los ensayos se realizaron en un reómetro *TA Instruments modelo ARG2* y para el análisis de resultados se empleó el *software Rheology Advantage Data Analysis*. La geometría utilizada fue la de platos paralelos de 25 mm de diámetro y el gap o distancia entre platos se fijó entre 0,8 – 1 mm.

Para la determinación de las propiedades reológicas de la benzoxacina y sus nanocomposites se han empleado ensayos de flujo y oscilatorios. El estudio del efecto de la adición de GNPs en la viscosidad de la benzoxacina, se llevó a cabo mediante ensayos de flujo en rampa de temperatura (2 °C/min) a una velocidad angular constante de 1,5 rad/s. Además, también se emplearon ensayos oscilatorios para estudiar la evolución de la viscosidad y el módulo de



almacenamiento, cuando las diferentes muestras se someten a un barrido de frecuencias a temperatura constante (50 °C) y una deformación del 100 %. El tiempo de gelificación se determinó empleando ensayos oscilatorios isotermos, tanto a múltiples frecuencias (1, 4, 7 y 10 rad/s) como a una única frecuencia (1 rad/s), empleando un intervalo de deformaciones comprendido entre 0,1 y 100 % con objeto de trabajar siempre dentro del rango de viscoelasticidad lineal.

3.3.4.4. Conductividad térmica

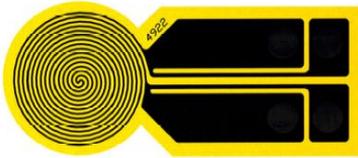
Se han realizado medidas de conductividad térmica de los nanocomposites y de los materiales compuestos con objeto de evaluar cómo se ve afectada esta propiedad con la adición de las GNPs a la matriz polimérica.

Para el caso de los nanocomposites, se empleó un equipo *Hot Disk Thermal Constants Analyser* que se basa en el calentamiento de una fuente plana transitoria (TPS).

El método experimental está basado en el uso de un sensor que actúa simultáneamente como fuente de calentamiento y como sensor de temperatura. Este elemento consiste en un patrón eléctricamente conductor de papel de níquel con forma de doble espiral, embebido en una capa aislante de kapton (Figura 3.9.a). El sensor Hot Disk se sitúa entre las dos láminas de material objeto de medida (Figura 3.9.b) y aplica una potencia eléctrica contante durante un determinado periodo de tiempo, de tal forma que el aumento de temperatura del sensor se relaciona directamente con la variación en su resistencia. La conductividad térmica se obtiene de la curva de temperatura del sensor frente al tiempo resolviendo la ecuación de conducción de calor [Almanza, 2004].

Para este ensayo se emplearon muestras de 20 x 20 mm² con espesores comprendidos entre los 4 y 7 mm.

(a)



(b)



Figura 3.9. (a) Sensor Hot Disk embebido en kapton, (b) Soporte para las muestras.

En el caso de los materiales compuestos, las medidas de conductividad térmica se realizaron con un medidor de flujo de calor *TA Instruments FOX 50*. En este equipo, la muestra se introduce entre dos platos que contienen cuatro codificadores ópticos. El usuario establece una diferencia de temperatura entre ambos platos (ΔT) y se mide el flujo de calor a través de la muestra (Q/A). Con este dato, junto con el espesor de la muestra (h) se calcula la conductividad térmica (λ) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{Q}{A} \frac{h}{\Delta T} \quad (3.10)$$

Se emplearon probetas de 30 x 30 mm² y se efectuaron medidas a tres temperaturas distintas: 30, 100 y 150°C.



3.3.5. Caracterización mecánica

3.3.5.1. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción, tanto de los nanocomposites como del material compuesto, se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos *MTS modelo 370.10* y se empleó un extensómetro de espesores *Epsilon*.

Para los nanocomposites se empleó una célula de carga de 100 kN y se siguió la norma ASTM D638-2. Esta norma incluye diferentes dimensiones de probetas tipo halterio que se pueden utilizar para los ensayos. En este trabajo se ha seleccionado el tipo IV (Figura 3.10), que son probetas con unas dimensiones en la sección estrecha de 6 mm de ancho y 3 mm de espesor. El ensayo se realizó a una velocidad de deformación de 5 mm/min.

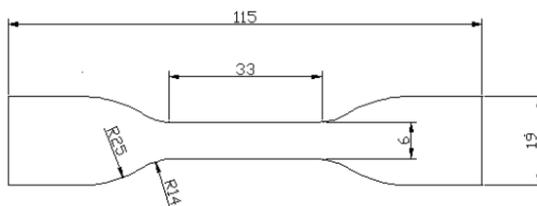


Figura 3.10. Esquema de las probetas empleadas para los ensayos de tracción.

Para el caso del material compuesto, se empleó también una célula de carga de 100 kN y el ensayo se llevó a cabo según la norma EN 2561:1995. La geometría de las probetas es rectangular con unas dimensiones de 250 x 10 x 2 mm³ y la velocidad del ensayo es de 2 mm/min. Estas probetas se ensayaron sin tacones, ya que la máquina de ensayos está equipada con mordazas hidráulicas.

Se consideraron válidos los ensayos en los que el fallo se produjo en la longitud libre de la probeta.

A partir de los datos que proporciona el equipo, se pueden calcular la resistencia (σ_T) y el módulo de Young (E_T):

$$\sigma_T = \frac{P_R}{b h} \quad (3.11)$$

$$E_T = \frac{0.4 P_R}{b h (\varepsilon B - \varepsilon A)} \quad (3.12)$$

donde P_R es la carga máxima, b el ancho de la probeta, h el espesor de la misma, (εB) es la tensión paralela a la dirección de la fibra correspondiente a $P_R/2$ y (εA) es la tensión paralela a la fibra correspondiente a $P_R/10$.

3.3.5.2. Ensayos de cortadura interlaminar (ILSS)

Para la determinación de la resistencia a cortadura interlaminar se empleó una máquina universal de ensayos *Zwick / Roell Z010* con una célula de carga de 10 kN y una velocidad de ensayo de 1 mm/min.

Los ensayos se realizaron acorde con la norma EN 2563, empleando probetas de 20 x 10 mm² y espesores de 1 y 2 mm. Para favorecer el fallo por delaminación, la distancia entre los rodillos de apoyo (l_v) se calcula a partir del espesor promedio (h_m) conforme a la siguiente ecuación:

$$l_v = (5h_m) \pm 0.1 \quad (3.13)$$



La resistencia a cortadura interlaminar (τ) se calcula a partir de la curva fuerza-desplazamiento de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{3P_r}{4bh} \quad (3.14)$$

siendo P_r la máxima carga en el momento del fallo, b la anchura de la probeta y h el espesor de la misma.

Finalizado el ensayo, se evaluó el modo de fallo de las probetas con el microscopio óptico. Aunque la norma contempla cuatro modos de fallo distintos, tal y como se representa en la Figura 3.11, sólo dos de ellos (cortadura simple y cortadura múltiple) son válidos, ya que garantizan que el esfuerzo aplicado ha sido de cortadura.

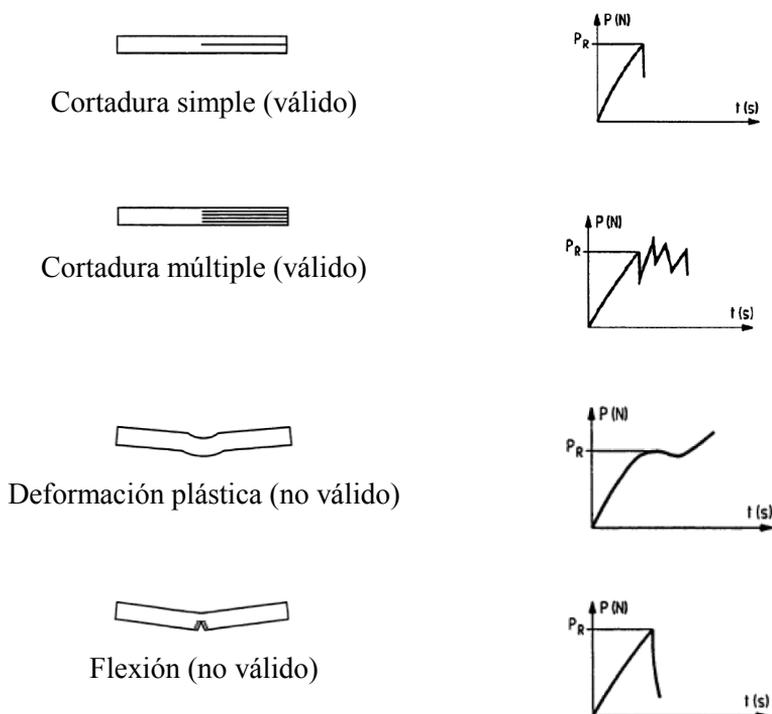


Figura 3.11. Posibles modos de fallo en el ensayo de cortadura interlaminar.

3.3.5.3. Ensayo de cortadura en el plano (IPSS)

La determinación de la resistencia a cortadura en el plano se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos *MTS modelo 370.10* con una célula de carga de 100kN. Además, se emplearon dos extensómetros de espesores *Epsilon* para medir la deformación tanto longitudinal como transversal.

La carga se aplicó a razón de 1 mm/min, las deformaciones a 0° (señal extensómetro longitudinal) y 90° (señal extensómetro transversal) eran registradas hasta el 2 % de deformación longitudinal y, pasado este valor, la carga se aplicaba a razón de 10 mm/min para economizar el ensayo. Las dimensiones de las probetas ensayadas son 200 x 25 x 1 mm³.

En realidad, IPSS consiste en un ensayo de tracción sobre probetas de material compuesto con un apilado simétrico a ($\pm 45^\circ$), con objeto de evaluar únicamente las propiedades de la matriz, eliminando el efecto que ejerce la fibra.

La resistencia a cortadura en el plano (τ_p) y el módulo de cortadura (G_p) vienen definidos por las siguientes expresiones:

$$\tau_p = \frac{P_{m\acute{a}x}}{2bh} \quad (3.15)$$

$$G_p = \frac{\Delta P}{2 b h (\Delta \varepsilon_0 - \Delta \varepsilon_{90})} = \frac{\Delta \tau_p}{(\Delta \varepsilon_0 - \Delta \varepsilon_{90})} \quad (3.16)$$

donde $P_{m\acute{a}x}$ es la carga máxima registrada durante el ensayo, b el ancho promedio de la probeta, h el espesor promedio de la misma, $\Delta \tau$ es la diferencia del esfuerzo de cortadura, $\Delta \varepsilon_0$ la diferencia en la deformación longitudinal y $\Delta \varepsilon_{90}$ la diferencia en la deformación transversal.



3.3.6. Caracterización termomecánica

Los ensayos termomecánicos (DMA) se realizaron en modo voladizo simple (single cantiléver) en un equipo de la marca *TA Instruments, modelo Q800* y siguiendo la norma EN6032 (Método A). Todos los ensayos se llevaron a cabo a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 15 μm , haciendo un barrido a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 300 $^{\circ}\text{C}$. Se utilizaron probetas de geometría rectangular paralelepípeda de 35 mm de largo, 10 mm de ancho y espesores de 1 y 2 mm.

A partir de los resultados obtenidos se puede determinar el módulo de almacenamiento en estado vítreo (50 $^{\circ}\text{C}$) y en estado elastomérico (260 $^{\circ}\text{C}$), así como la temperatura de transición vítrea, calculada como el máximo de la curva de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) frente a la temperatura.

3.3.7. Caracterización estructural

3.3.7.1. Determinación de la densidad por inmersión

La densidad de los materiales compuestos se llevó a cabo por el método de inmersión, conforme a la norma ISO1183-1:2012 (método A). Para ello, se utilizó una balanza de precisión *Mettler Toledo modelo XP205 Delta Range Analytical Balance* junto con un kit específico para la medida de densidades (Figura 3.12). Se emplearon probetas de dimensiones 20 x 10 mm^2 y espesores de 1 y 2 mm.



Figura 3.12. Kit de densidades para el cálculo del volumen de fibra, resina y huecos.

La densidad de cada probeta se determina a partir de la densidad del agua, cuyo valor es conocido. La muestra se pesa primero en aire, luego en agua y, a partir de las dos pesadas, se puede calcular la densidad del material aplicando la siguiente expresión:

$$\rho_s = \frac{\rho_l - m_{s,a}}{m_{s,a} - m_{s,l}} \quad (3.17)$$

donde ρ_s es la densidad del material, ρ_l la densidad del agua, $m_{s,a}$ es la masa aparente de la muestra en aire y $m_{s,l}$ la masa aparente de la muestra en agua.

3.3.7.2. Contenido en fibra, resina y huecos

El contenido en fibra, resina y huecos del material compuesto se calculó por el método de digestión ácida siguiendo la norma EN2564:1998 (método B). Este ensayo se basa en la diferencia en la masa de una muestra antes y después de la extracción de la resina con ácido sulfúrico caliente. Para ello, se empleó una



placa calefactora *Ovan modelo MCH300E*, matraces de 250 ml, ácido sulfúrico concentrado, agua oxigenada (33% v/v), acetona y agua destilada.

El porcentaje en masa y volumen de fibra y resina (W_f , V_f , W_r y V_r respectivamente), así como el volumen de huecos (V_h), viene dado por las siguientes expresiones:

$$\text{Masa de fibra:} \quad W_f = 100 \left(\frac{m_f}{m_0} \right) \quad (3.18)$$

$$\text{Volumen de fibra:} \quad V_f = W_f \left(\frac{\rho_c}{\rho_f} \right) \quad (3.19)$$

$$\text{Masa de resina:} \quad W_r = 100 - W_f \quad (3.20)$$

$$\text{Volumen de resina:} \quad V_r = (100 - W_f) \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad (3.21)$$

$$\text{Volumen de huecos:} \quad V_h = 100 - V_f - V_r \quad (3.22)$$

3.3.8. Caracterización eléctrica

La conductividad eléctrica de todas las muestras se midió utilizando una unidad fuente-medidor *Keithley 2410*, empleando el método de medida de cuatro hilos. Se usaron electrodos de cobre y el contacto eléctrico sobre el material se realizó con pintura de plata conductora *Pelco Conductive Silver Paint*. La curva característica intensidad de corriente frente a voltaje aplicado (I-V) se obtiene al aplicar un barrido de potencial o de intensidad y efectuando el registro en varios puntos. Teniendo en cuenta que los materiales objeto de estudio tienen un comportamiento eléctrico lineal, a partir de las curvas I-V y de las dimensiones de las probetas, se puede calcular la resistencia eléctrica y, a partir de ésta, la conductividad eléctrica aplicando la Ley de Ohm.

Para la resina y los nanocomposites, el ensayo se realizó acorde con la norma ASTM D257, aplicando un intervalo de potencial de 0 a 15 V y efectuando el registro en diez puntos. Se emplearon probetas de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ que se colocaron en el dispositivo que se muestra en la Figura 3.13.

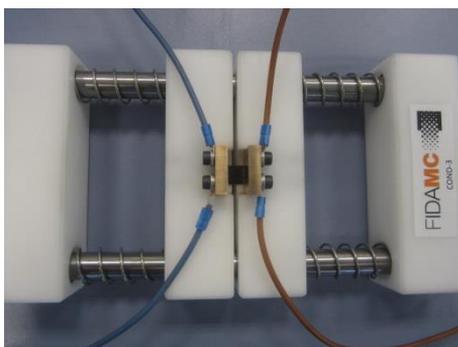
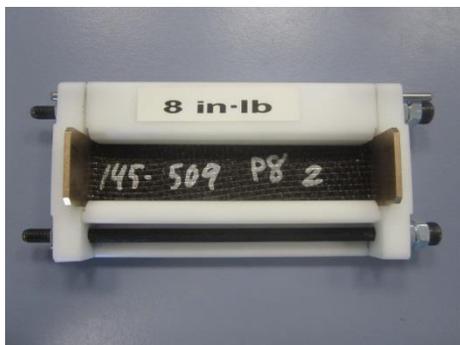


Figura 3.13. Esquema del dispositivo empleado para la medida de la conductividad eléctrica de la benzoxacina y los nanocomposites.

En el caso de los materiales compuestos, se determinó la conductividad eléctrica tanto en el plano (x/y) como a lo largo del espesor (z). Se aplicaron diferentes intervalos de corriente y se efectuó el registro en cinco puntos. La medida de la conductividad eléctrica en x/y se llevó a cabo empleando probetas de 100 mm de largo y 20 mm de ancho que se colocaron en el dispositivo que se muestra en la Figura 3.14.a. Para las medidas a lo largo del espesor, se utilizaron probetas de geometría cuadrada de 40 mm de lado y se empleó el montaje que se muestra en la Figura 3.14.b.



(a)



(b)

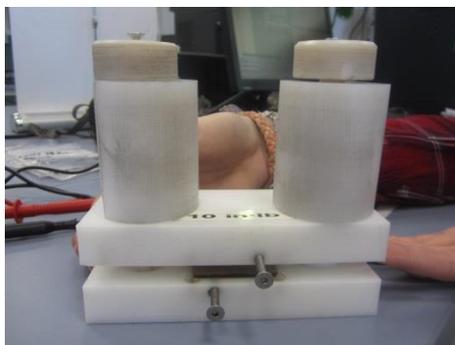


Figura 3.14. Dispositivos para la medida de la conductividad eléctrica en los materiales compuestos (a) en el plano; (b) en el espesor

3.3.9. Envejecimiento hidrotérmico

Para evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de grafeno en las propiedades barrera de los nanocomposites y los materiales compuestos, se ha llevado a cabo un proceso de envejecimiento hidrotérmico acelerado por inmersión. Este ensayo se ha realizado siguiendo la norma EN2378 y se ha empleado una cámara climática *Dycomental modelo CCK-70/80*. En primer lugar todas las muestras se secaron a 70 °C hasta equilibrio en una estufa *Controltécnica modelo SLW 240 STD* y, posteriormente, se introdujeron en la cámara climática a una temperatura de 70 °C sumergidas en un baño de agua destilada. La absorción de agua se determinó por pesada utilizando una balanza *Mettler Toledo modelo XP205 Delta Range Analytical Balance* con una precisión de 10^{-5} g a diferentes tiempos de envejecimiento hasta llegar a saturación.

Además de determinar la cantidad de agua absorbida, se han evaluado diferentes propiedades de los nanocomposites y del material compuesto durante y después del envejecimiento. Las técnicas empleadas para caracterizar los materiales envejecidos fueron DSC, DMA e ILSS. Los ensayos de DSC se realizaron a distintos tiempos de envejecimiento, mientras que los de DMA e ILSS se llevaron a cabo únicamente en el material compuesto una vez que las probetas alcanzaron la saturación.

3.3.10. Inspección no destructiva (NDT)

Los materiales compuestos fueron sometidos a inspección no destructiva por ultrasonidos. Se empleó la técnica de placa reflectante, también conocida como doble transmisión. En esta técnica, un pulso de presión es emitido desde un palpador (piezoeléctrico), atraviesa la pieza, y es reflejado en un cristal, de forma que vuelve a atravesar la pieza y es recibido en el mismo palpador (que en este caso actúa como receptor). El análisis se efectúa sobre la señal recibida, de forma que la energía recibida (amplitud de la señal) es comparada con la de un patrón que previamente se ha utilizado para calibrar. En términos acústicos, la diferencia de señal entre el patrón y la pieza se establece en dB. El número de dB entre la energía recibida atravesando el patrón y la energía recibida atravesando la pieza (atenuación) queda definida por:

$$n \text{ dB} = -20 \log \frac{A}{A_0} \quad (3.23)$$

siendo n el número de dB, A , la amplitud de la señal que ha atravesado la pieza, y A_0 la amplitud de la señal que proviene del patrón. Para un mismo material y un mismo espesor, una diferente atenuación de la señal implica un diferente nivel de porosidad.



En los especímenes estudiados en el presente trabajo, los resultados se presentan en forma de registro C-Scan (Figura 3.15), en el que se asocia cada punto del panel con el valor de la amplitud de señal en ese punto, generando un mapeado 2D de la pieza. Este registro fue obtenido en un equipo automático *Tecnitest TRITON 8000 TT+*, que ha permitido realizar las inspecciones con recorrido tipo almena, y con un palpador *Sonatest* cuyo pulso emitido está centrado en 5 MHz, tal y como establece la normativa para estructuras de fibra de carbono.

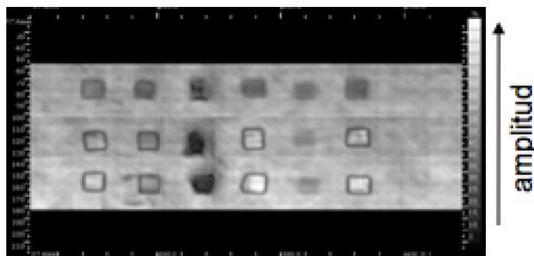
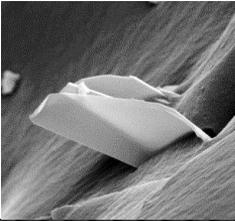


Figura 3.15. Ejemplo de registro C-Scan.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO.

Para llevar a cabo la caracterización de las nanopartículas de grafeno suministradas por XG-Sciences (Gr-Xg) y por Avanzare (Gr-Av), se emplearon técnicas de DRX, espectroscopía Raman, microscopía electrónica, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja.

4.1.1. Análisis por Difracción de Rayos X

Los espectros de difracción de rayos X de ambos tipos de nanopartículas de grafeno se muestran en la Figura 4.1. Tal y como se ha descrito en el capítulo de metodología experimental, a partir de la ecuación de Scherrer [Milev, 2008] para el pico correspondiente al plano grafitico (002), localizado a $2\theta \sim 26.6^\circ$, se puede calcular el tamaño de dominio cristalino en ese plano y, por tanto, el espesor de las nanopartículas y el número aproximado de láminas grafénicas agregadas. Del mismo modo, a partir del plano (110) es posible obtener el tamaño del dominio cristalino en el plano de la lámina de grafeno.

El espesor de las nanopartículas de grafeno es de 11,65 nm para GrXg y 5,11 nm para GrAv (Tabla 4.1), valores que difieren de los proporcionados por los fabricantes de ambos materiales: en torno a 6 y menor de 2 nm, respectivamente. Esta diferencia en el espesor de partícula se asocia a errores

sistemáticos relativos al cálculo realizado con la ecuación de Scherrer, que proporciona valores superiores al valor real cuando se aplica a escala nanométrica [Monshi, 2012]. Teniendo en cuenta que el espaciado interplanar de la familia de planos (002) es muy semejante para ambos tipos de nanopartículas, el número aproximado de láminas gráficas fue de 34 para GrXg y 15 para GrAv.

Asimismo, el tamaño de dominio cristalino en el plano (110), que corresponde a la dimensión en el plano de la lámina de grafeno, es de 29,97 nm (GrXg) y 22,99 nm (GrAv). Estos resultados se desvían notablemente de los valores de dimensión lateral suministrados por los fabricantes (15 y 20 μm respectivamente), ya que en el caso del tamaño lateral, el dominio cristalino es inferior al tamaño de partícula [Morange, 2015].

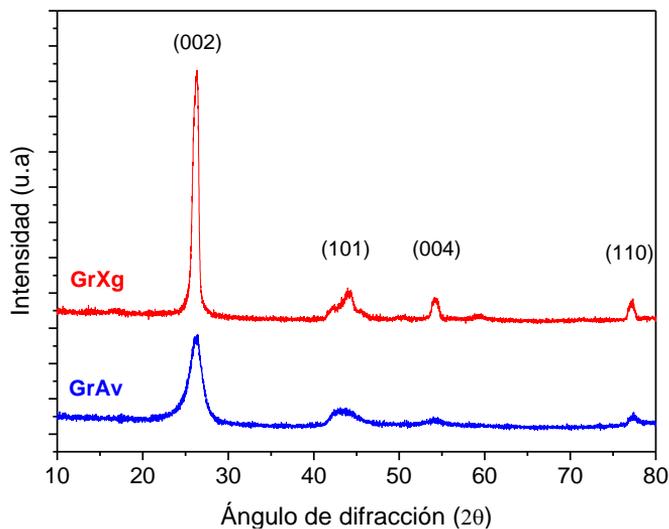


Figura 4.1. Difractograma de las nanopartículas de grafeno.



Tabla 4.1. Parámetros calculados a partir de los espectros de difracción de las GNPs.

| GNPs | $2\theta(^{\circ})$ | $\beta_{1/2(002)}(rad)$ | $L_c(\text{Å})$ | $d_{002}(\text{Å})$ | $n(-)$ | $L_a(\text{Å})$ |
|------|---------------------|-------------------------|-----------------|---------------------|--------|-----------------|
| GrXg | 26,216 | 0,7181 | 116,5 | 3,395 | 34 | 299,7 |
| GrAv | 26,245 | 1,6026 | 51,1 | 3,393 | 15 | 229,9 |

4.1.2. Espectro Raman de las GNPs.

La espectroscopía Raman es una técnica que se emplea habitualmente para evaluar defectos y tensiones residuales de las GNPs, ya que éstas presentan tres bandas características a lo largo del espectro. La banda G ($\sim 1560\text{ cm}^{-1}$) se asocia a los enlaces sp^2 tanto de anillos como cadenas, mientras que la banda de defectos, conocida con banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), se debe principalmente a enlaces sp^3 , aunque también puede ser debida a defectos de borde. Finalmente, la banda 2D ($\sim 2690\text{ cm}^{-1}$), que se define como una banda de segundo orden de la banda D, está relacionada con el número de láminas gráficas [Ferrari, 2006; Ferrari, 2007].

Los espectros de Raman de los dos tipos de nanopartículas se muestran en la Figura 4.2. A partir de la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G), se puede determinar la densidad de defectos, ya que cuanto mayor es esta relación, la densidad de defectos presentes en la estructura aumenta [Kundin, 2008]. El valor de I_D/I_G obtenido es de 0,15 para GrXg y 1,64 para GrAv, lo que implica una mayor densidad de defectos en la estructura de las nanopartículas de grafeno suministradas por *Avanzare*.

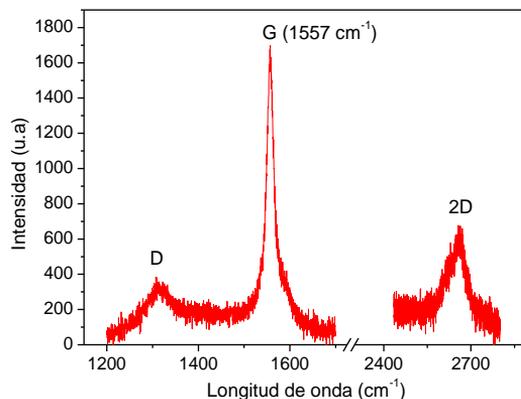
El proceso de oxidación del grafito y posterior reducción termoquímica que se ha empleado para la fabricación de GrAv, induce cambios estructurales significativos. Por esta razón, la banda G de estas nanopartículas (GrAv) se encuentra desplazada hacia mayores longitudes de onda (1588 cm^{-1}) y es más ancha que la de GrXg. Además, la banda de defectos presenta una mayor intensidad relativa, de tal forma que la relación I_D/I_G aumenta, indicando una distorsión de los enlaces y una reducción de la posible simetría debido a un menor tamaño de los dominios en el plano sp^2 causado por el agresivo proceso de oxidación. Después de la reducción termo-química del óxido de grafeno, la banda G experimenta un leve desplazamiento hacia menores longitudes de onda y el valor I_D/I_G disminuye ligeramente, lo que refleja un pequeño aumento en el tamaño promedio de los dominios sp^2 después de la reducción [Choi, 2010; Tang, 2013].

De la misma forma, la relación I_{2D}/I_G para GrXg es de 0,26, mientras que para GrAv este valor es notablemente superior (0,81). Es importante tener en cuenta que los contornos de partícula son defectos de borde que contribuyen a la intensidad de la banda D.

Chiu y col. emplearon también las nanopartículas M-15 de *XG-Sciences* para preparar nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA). En la caracterización de estas GNPs por microscopía Raman observaron que la relación de intensidades entre la banda D y la banda G estaba alrededor de 0,22, resultado que es bastante similar al obtenido en este trabajo [Chiu, 2015].



(a)



(b)

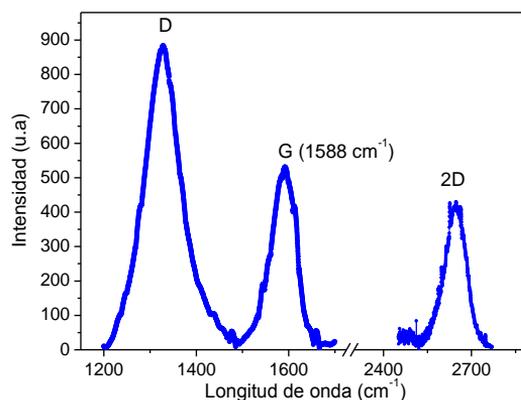


Figura 4.2. Espectroscopía Raman de las nanopartículas de grafeno (a) GrXg y (b) GrAv.

4.1.3. Microscopía electrónica

Para poder identificar el espesor real de las nanopartículas de grafeno, así como su área lateral, se realizó un análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

La Figura 4.3 muestra imágenes representativas de SEM y TEM de ambos tipos de GNPs, donde se pueden observar partículas con tamaño lateral aproximado entre 15 y 40 μm para GrXg (micrografía a) y entre 40 y 60 para GrAv (micrografía b), valores que difieren considerablemente de los obtenidos por DRX. Por otro lado, también se aprecia la aglomeración de partículas de menor tamaño sobre otras mayores; este hecho, puede ser uno de los motivos que explique que el tamaño de dominio cristalino en plano (110) obtenido por DRX sea mucho menor del tamaño real de partícula. Además de la tendencia natural a estar apiladas, las GNPs de menor espesor también tienen tendencia a arrugarse y enrollarse [Zaman, 2011], tal y como se ha comprobado a partir de las micrografías c y d

El espesor de las nanopartículas de grafeno se ha examinado por TEM. En la Figura 4.3.e-f se muestra la sección transversal de ambos tipos de nanopartículas de grafeno, donde se pueden apreciar los distintos planos grafiticos. Para GrXg se han encontrado nanopartículas de aproximadamente 12 nm de espesor, mientras que para GrAv este valor se reduce aproximadamente a la mitad, alcanzándose espesores de 5 nm. Estos resultados son muy similares a los calculados mediante DRX.

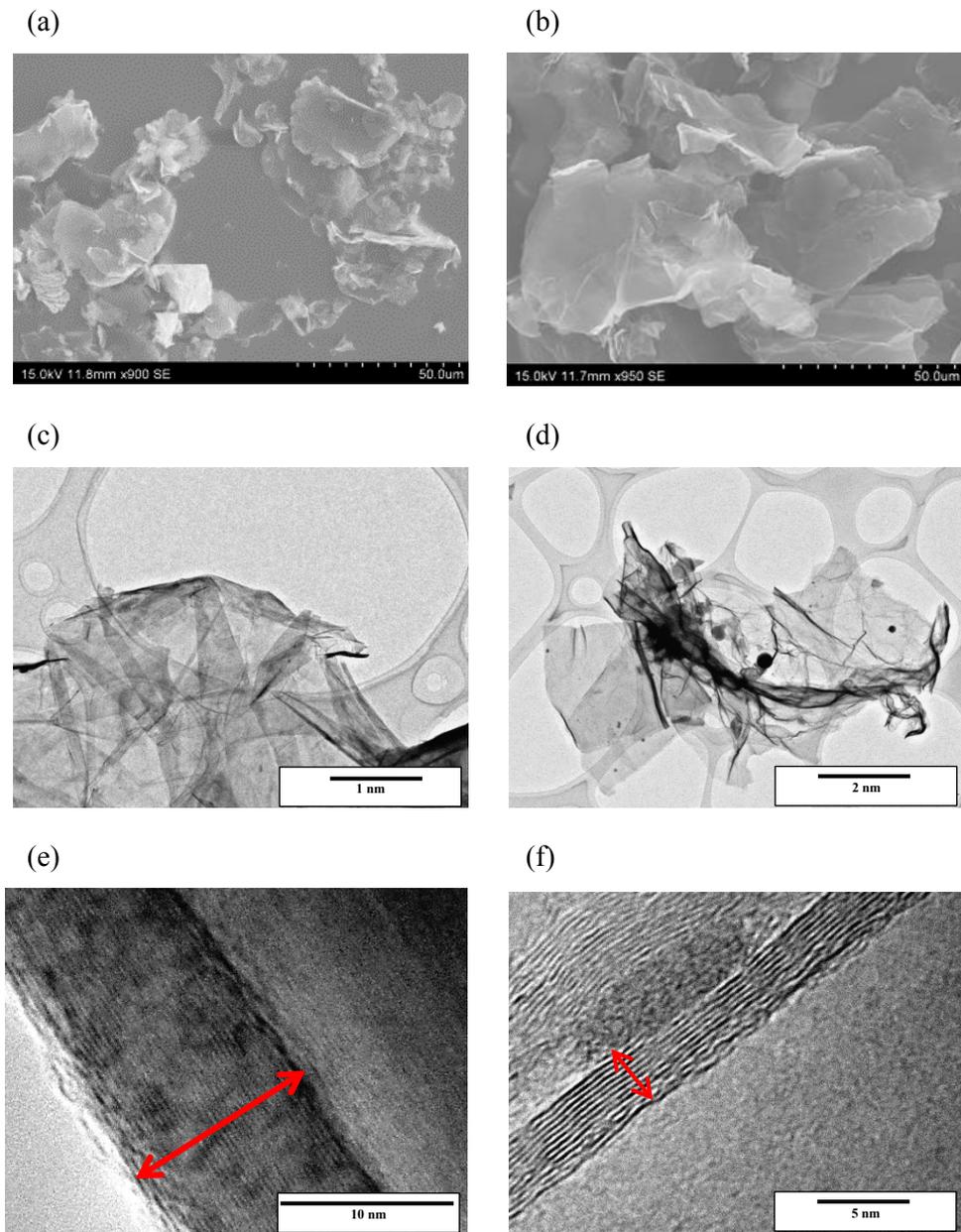


Figura 4.3. Micrografías SEM y TEM en las que se muestra: (a,b) tamaño lateral de GrXg y GrAv; (c,d) tendencia natural de las láminas gráficas a arrugarse y apilarse y (e,f) espesor de las nanopartículas para GrXg y GrAv respectivamente.

4.1.4. Análisis termogravimétrico

Las GNPs tienen alta estabilidad térmica en comparación con las impurezas y grupos funcionales residuales presentes en su estructura; por esta razón, el análisis por TGA se empleó para estimar la pureza de las nanopartículas de grafeno.

Como se ha comentado en el apartado de *Procedimiento Experimental*, las nanopartículas GrXg han sido fabricadas por métodos de tratamiento térmico de compuestos de intercalación de grafito y las GrAv mediante reducción termoquímica de óxido de grafeno. Aunque ambos métodos resultan fácilmente escalables, permitiendo la obtención de una gran cantidad de material a bajo coste, las nanopartículas de grafeno obtenidas distan mucho de ser perfectas. Esto es debido a que, en ambos procesos, no es posible eliminar de forma completa las funcionalidades oxigenadas que, junto a una considerable cantidad de defectos estructurales, fueron introducidos durante la oxidación.

Los termogramas en atmósfera inerte de las nanopartículas de grafeno se muestran en la Figura 4.4. La pérdida total de masa fue de un 5,3 % para GrXg y un 1,8 % para GrAv, lo que demuestra una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados residuales en GrXg y, por tanto, una peor reducción. La mayor pérdida de masa tiene lugar entre los 400 – 700 °C, y se debe a la eliminación de las funcionalidades oxigenadas más estables como los ácidos carboxílicos y carbonilos que se sitúan en los bordes de las láminas grafénicas. Para temperaturas entorno a los 200 - 400 °C tiene lugar la descomposición térmica de los grupos oxigenados situados en el plano basal aromático de las nanoláminas (grupos hidroxilo y epoxi) [Olowjoba, 2016; Gao, 2010; Stankovich, 2007]. Por debajo de 100 °C apenas se produce variación en la masa de ambos tipos de nanopartículas, lo que indica que el contenido de agua absorbida es inapreciable.

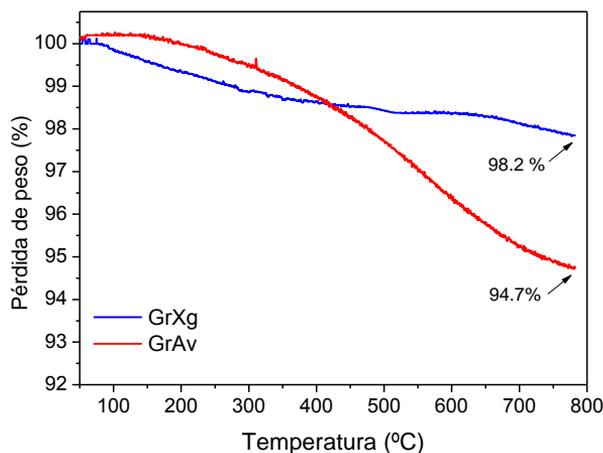


Figura 4.4. TGA de los dos tipos de nanopartículas de grafeno bajo flujo de nitrógeno.

4.1.5. Espectroscopía infrarroja

Con el fin de poder obtener información más detallada acerca de la naturaleza de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de las nanopartículas de grafeno, se realizó un análisis por FTIR. Los espectros de infrarrojo de ambos tipos de GNPs (Figura 4.5) presentan básicamente las mismas bandas características a 1068, 1365, 1624 y 1726 cm^{-1} , confirmado la presencia de grupos C-O (epóxido), C-H (vibración de flexión), C=C (dominios grafiticos desoxidados) y C=O. Además, la banda más ancha situada a 3451 cm^{-1} se corresponde con la vibración de tensión de los grupos O-H [Zhang, 2010]. Este espectro concuerda con lo que otros autores han observado para muestras de óxido de grafeno reducido [Lee, 2012].

Los resultados obtenidos indican que los dos tipos de GNPs tienen prácticamente las mismas funcionalidades oxigenadas en su superficie. Sin embargo, la intensidad relativa de las bandas correspondientes a los grupos O-H y C=O de las nanopartículas GrXg es ligeramente superior a las de GrAv, lo que confirma una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados en este material, tal y como se ha observado anteriormente en los ensayos de TGA. Como consecuencia de ello, es probable que las GNPs del tipo GrXg presenten mejores propiedades interfaciales con la matriz benzoxacina.

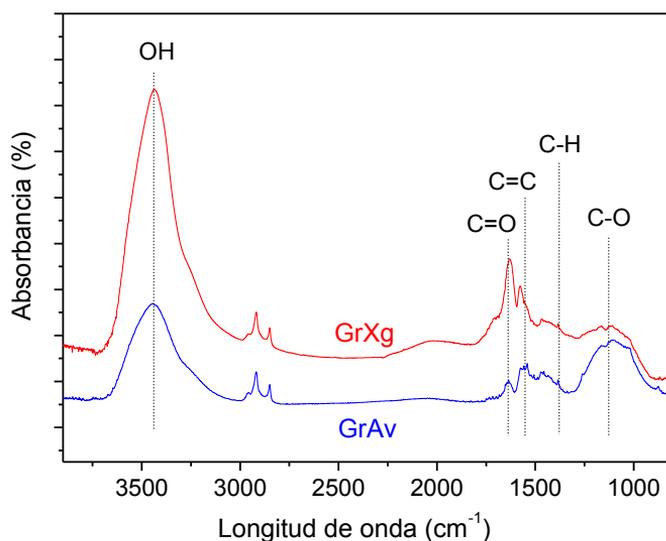


Figura 4.5. Espectros de infrarrojo de GrXg y GrAv.



4.2. NANOCOMPOSITES BENZOXACINA/GNPs.

4.2.1. Estudio del grado de dispersión

La selección de un método de dispersión adecuado es uno de los puntos clave en la preparación de nanocomposites grafeno/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 [Tang, 2013; Liu, 2012].

La dispersión de las GNPs en la matriz polimérica empleando la calandra de tres rodillos genera grandes esfuerzos de cizalla, lo que favorece tanto la dispersión como la exfoliación de las diferentes nanoláminas agregadas. Con objeto de poder evaluar la calidad de la dispersión obtenida, se llevó a cabo una caracterización estructural y morfológica de los nanocomposites fabricados.

4.2.1.1. Microscopía óptica

La Figura 4.6 muestra las imágenes de microscopía óptica de transmisión de las dispersiones sin curar con un 2 % en peso de los dos tipos de nanopartículas de grafeno, antes y después de la aplicación de las fuerzas de cizalla inducidas por la calandra de tres rodillos. Antes de la aplicación de la calandra, ambos nanocomposites muestran un grado de dispersión uniforme y muy similar, aunque resulta evidente que la muestra fabricada con GrAv presenta agregados de mayor tamaño. Estos agregados se forman como consecuencia de las fuerzas de Van de Waals y las fuertes interacciones π - π entre las nanoláminas grafénicas [Yue, 2014].

Sin embargo, después de la aplicación de los siete ciclos de calandra, en los que la distancia entre rodillos se ha ido reduciendo progresivamente (manteniendo la velocidad y la temperatura de los rodillos constante), la dimensión de los agregados se reduce considerablemente en ambas muestras, si bien la presencia y el tamaño de éstos es ligeramente superior en BzGrAv-2. Además, también se aprecia la aparición de un mayor número de partículas de tamaño menor, que se debe a la dispersión de las partículas inicialmente apiladas sobre las de mayor tamaño lateral y, también, a la rotura de las mismas como consecuencia de las fuerzas de cizalla producidas por la calandra.

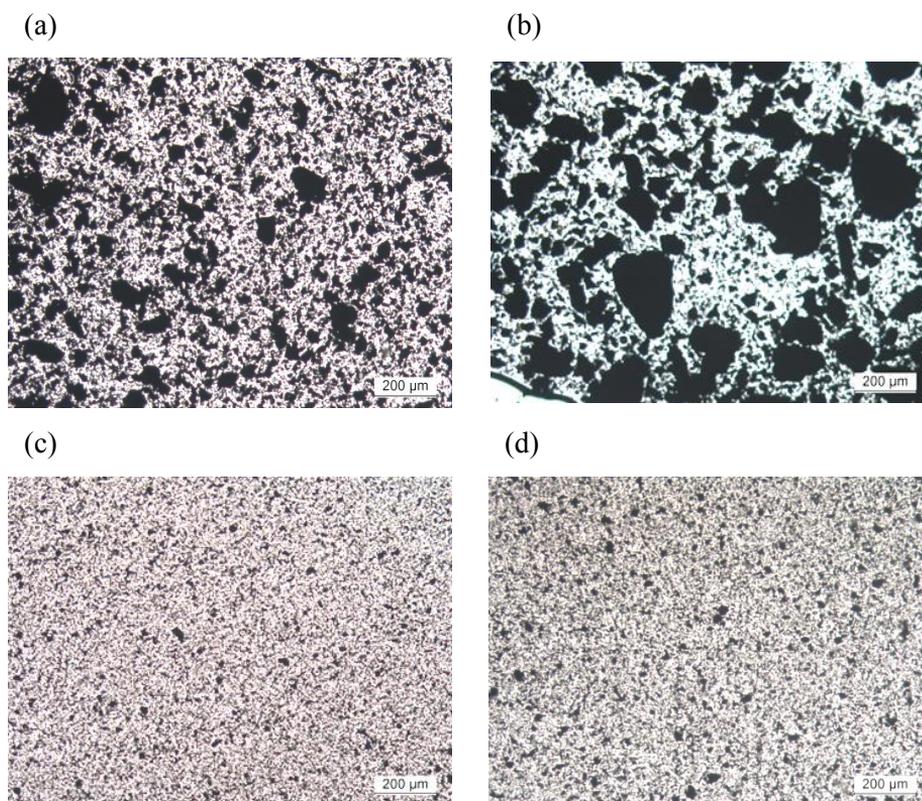


Figura 4.6. Imágenes de microscopía óptica de transmisión para BzGrXg-2 (izda) y BzGrAv-2 (drcha) sin curar: (a,b) antes de la aplicación de la calandra y (c,d) después de los ciclos de calandra.



4.2.1.2. Difracción de rayos X.

Todos los nanocomposites curados se analizaron por DRX, tal y como se recoge en la Figura 4.7. La banda amorfa que se encuentra a ángulos de difracción entre 10° y 30° se debe a la dispersión causada por las moléculas de benzoxacina curada, mientras que el pico que aparece a $2\Theta \sim 26^\circ$ se corresponde con el plano gráfico (002) de las nanopartículas de grafeno dispersas en la resina. La intensidad relativa del pico gráfico es menor en los nanocomposites fabricados con GrAv, llegando a ser inapreciable para la muestra BzGrAv-0.5. Este resultado sugiere que, para las nanopartículas tipo GrAv, el proceso de dispersión provoca una buena exfoliación, de tal modo que se forman nanopartículas con un número muy bajo de nanoláminas gráficas que no son capaces de difractar [Prolongo, 2013-b].

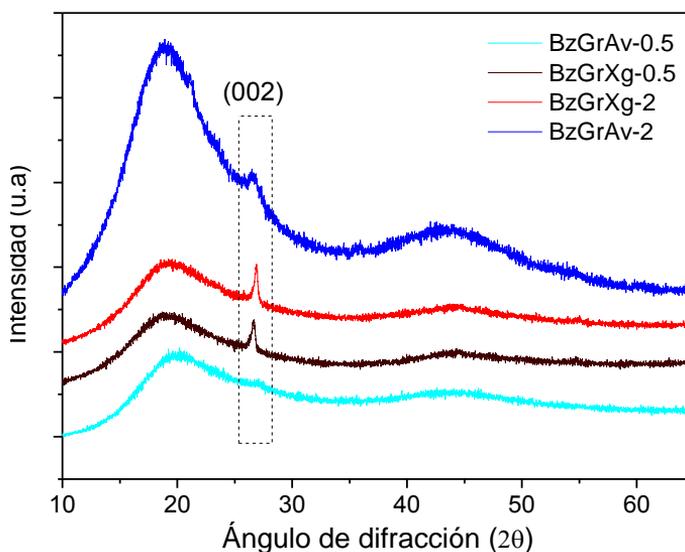


Figura 4.7. Patrones de DRX de los nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de GrXg y GrAv.

4.2.1.3. Estudio del posible efecto de decantación de las GNPs.

Para poder asegurar una distribución homogénea de las GNPs en la benzoxacina, se estudió la posible estratificación por gravedad de las mismas durante el curado. Este efecto ha sido observado por Prolongo y col. [*Prolongo, 2013-a; Prolongo, 2014-b*] cuando se añaden determinados tipos de nanoláminas de grafeno a una matriz epoxídica. Las nanoláminas de mayor tamaño lateral y espesor (y, por tanto, mayor peso), tienen tendencia a depositarse en la parte inferior de la muestra debido a la influencia de la gravedad, mientras que las nanopartículas más finas se sitúan en la parte superior. De la misma forma, Yasmin y col. [*Yasmin, 2006*] comprobaron que cuando se empleaba grafito expandido como refuerzo de resinas epoxi se producía un gradiente de concentración a lo largo del espesor de las muestras, de tal forma que la mayor parte se depositaban en la parte inferior de las mismas.

Para evaluar el posible efecto de decantación de las GNPs se empleó el análisis por DRX de la parte superior e inferior de las muestras curadas, así como la microscopía óptica a diferentes niveles a lo largo del espesor de las mismas. La Figura 4.8 muestra los difractogramas, tanto de la cara superior como inferior, de los nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de GrXg y GrAv. Como se puede observar, la intensidad relativa del pico (002) es idéntica en ambas caras para los distintos tipos de muestras y, de nuevo, prácticamente inapreciable en los nanocomposites fabricados con el grafeno tipo GrAv. Estos resultados permiten confirmar que no se produce estratificación de las nanoláminas gráficas y, por tanto, se puede asegurar una distribución homogénea de las GNPs en todo el espesor de las muestras.

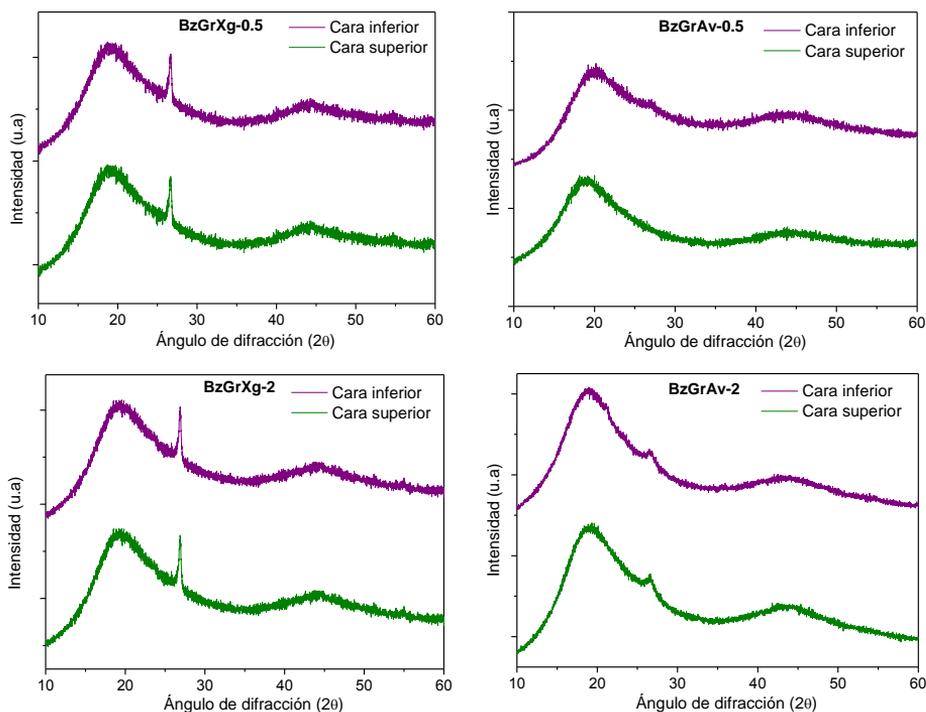


Figura 4.8. Difractogramas de la cara superior e inferior de los nanocomposites curados con un 0,5 y 2 % de GrXg y GrAv.

La Figura 4.9 muestra las imágenes obtenidas por microscopía óptica de la cara superior e inferior de los nanocomposites con un 2 % en peso de ambos tipos de GNPs. En ellas se aprecia la presencia de pequeñas manchas de color blanco que se corresponden con las nanopartículas de refuerzo, junto con otras marcas de color negro debidas a defectos que se generan durante el proceso de pulido de los nanocomposites. En las dos muestras, la concentración de nanopartículas de grafeno en ambas caras es muy semejante, lo que permite corroborar los resultados obtenidos por DRX.

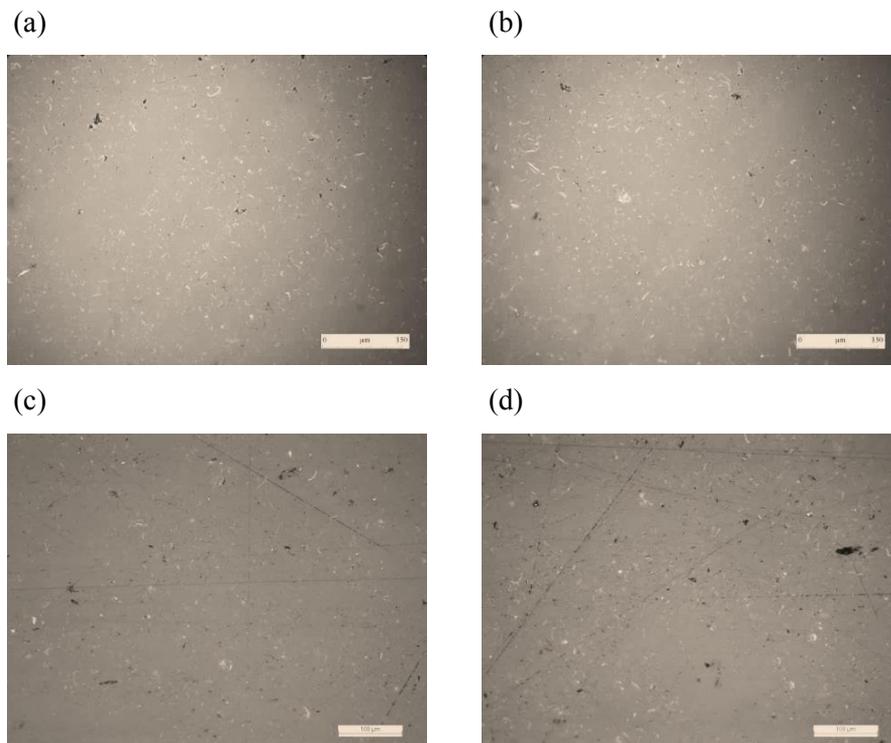


Figura 4.9. Imágenes de microscopía óptica de la cara superior e inferior de los nanocomposites con un 2 % en peso de (a,b) GrXg y (c,d) GrAv.

4.2.1.4. Microscopía electrónica de los nanocomposites.

Para profundizar en el estudio del grado de dispersión/exfoliación de las nanoláminas de grafeno, las superficies de fractura criogénica de la benzoxacina y nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de GrXg y GrAv se evaluaron mediante FEG-SEM (Figura 4.10). Esta técnica proporciona información sobre la distribución espacial, grado de dispersión e incluso disposición de las nanopartículas de grafeno en la matriz polimérica. A relativamente bajos aumentos, se puede observar que la benzoxacina sin dopar muestra una superficie de fractura lisa, característica de un material frágil, en la que se aprecian líneas de microfibrilación (micrografía a) características de este tipo de fractura. Sin



embargo, los nanocomposites con un 2 % en peso de GrXg (micrografía b) y de GrAv (micrografía c) presentan superficies mucho más rugosas, lo que indica que ha sido necesario un mayor consumo energético para producir la fractura de estas muestras. El grado de dispersión de las GNPs es bueno y bastante similar para los dos tipos de nanocomposites, ya que la rugosidad que presentan sus superficies es semejante.

La distribución de las nanopartículas de grafeno es relativamente uniforme aunque, tal y como se aprecia a mayores aumentos, se han encontrado zonas dominadas por agrupamientos de nanoláminas de tamaño variable (micrografías d y e), combinados con regiones lisas cuyos rasgos son semejantes a los exhibidos en la superficie de la benzoxacina sin dopar. Además, no se aprecia una orientación preferencial de las GNPs, estando distribuidas en todas las direcciones espaciales. Por otra parte, tal y como se muestra en la micrografía f, las nanoláminas grafénicas se encuentran extendidas y no arrugadas y enrolladas como estaban en estado inicial (Figura 4.10.c, d) ya que, como algunos autores han observado, la dispersión mediante calandra produce un estiramiento de estas nanoláminas como consecuencia de las fuerzas de cizalla aplicadas en el proceso [*Prolongo, 2013-b*].

Por otra parte, las imágenes de TEM (Figura 4.11) de las muestras BzGrXg-2 y BzGrAv-2 a bajos aumentos muestran la presencia de pequeños clústeres de GNPs (micrografías a y b), que contienen un bajo número de nanoláminas grafénicas parcialmente exfoliadas, tal y como se aprecia a mayores aumentos en las micrografías c y d. Además, también se han encontrado algunos clústeres que contienen agregados de aproximadamente 30 nm para el nanocomposite BzGrXg-2, y de más de 50 nm para la muestra BzGrAv-2.

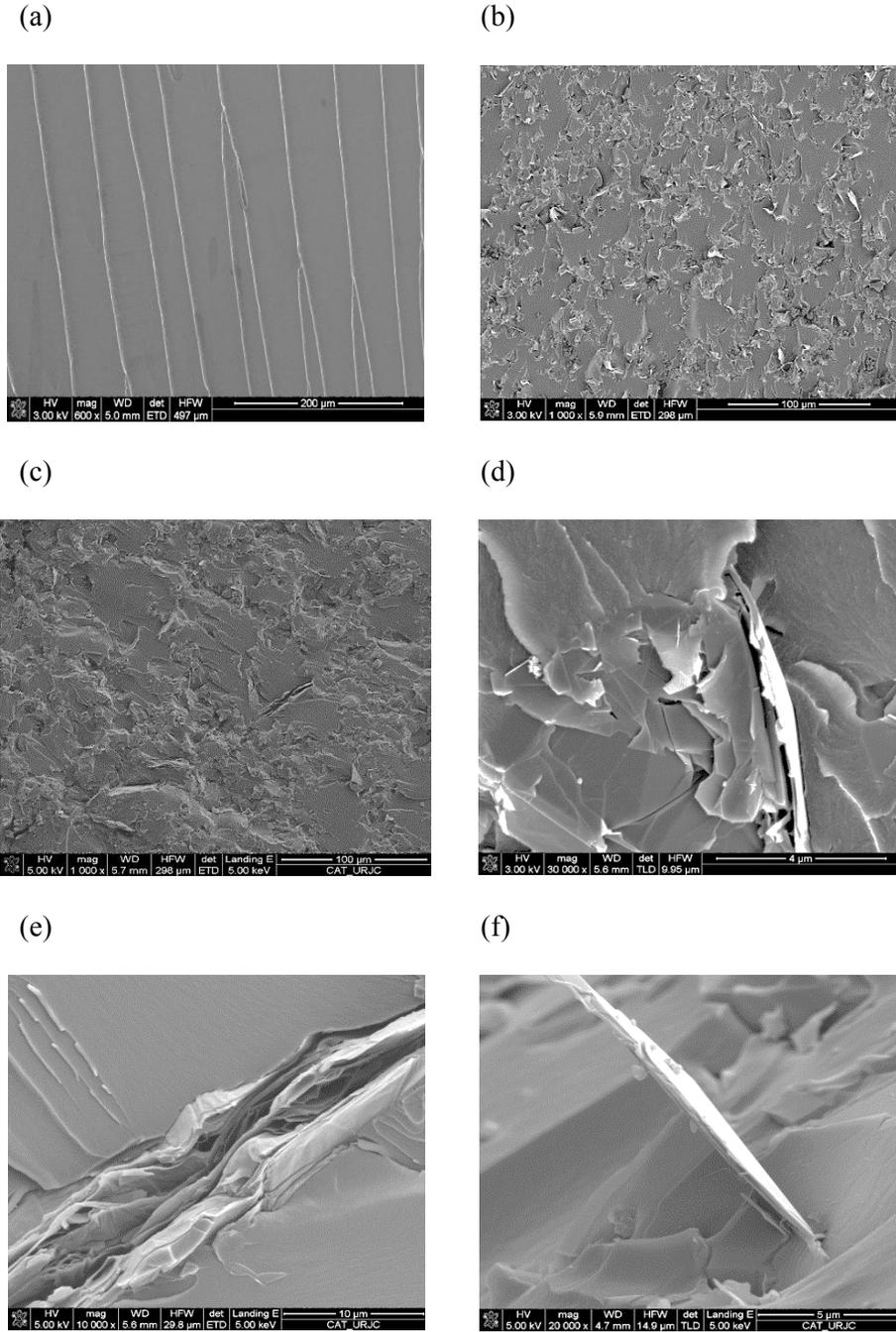


Figura 4.10. Micrografías FEG-SEM de (a) benzoxacina sin dopar y sus nanocomposites: (b,d) BzGrXg-2; (c,e) BzGrAv-2 y (f) BzGrXg-0.5.

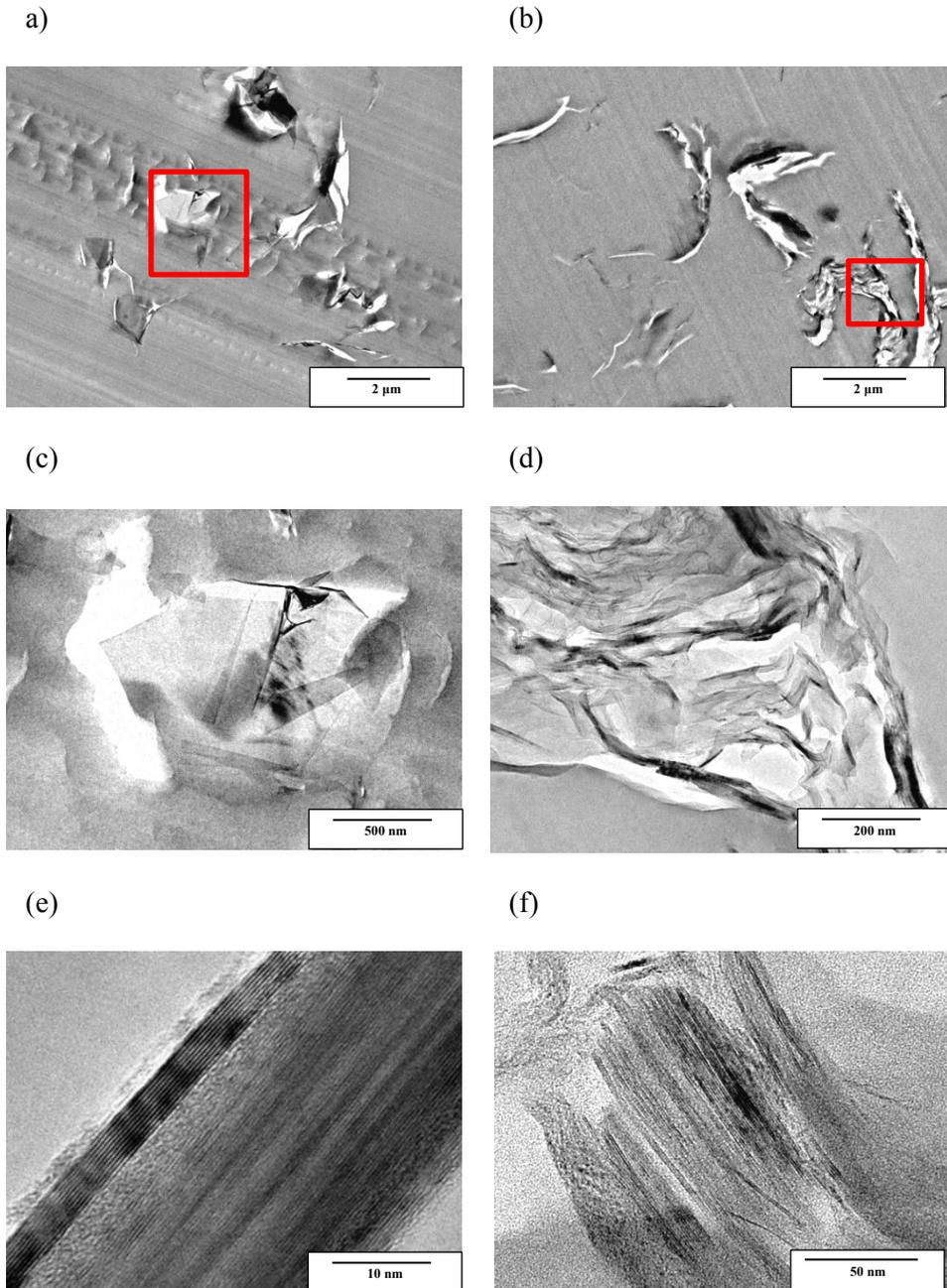


Figura 4.11. Imágenes de TEM de los nanocomposites: (a,c,e) BzGrXg-2 y (b,d,f) BzGrAv-2.

Los resultados de microscopía electrónica demuestran que la calidad de la dispersión es muy similar en todos los materiales nanocompuestos y aunque, de acuerdo con los resultados de DRX, el grado de exfoliación es mayor en las muestras fabricadas con las nanopartículas GrAv, se han encontrado agregados con elevado número de nanoláminas en todos los nanocomposites.

4.2.2. Estudio de la reacción de curado y propiedades reológicas.

La polimerización, en química de polímeros, es el proceso en el cual las moléculas de monómero reaccionan entre sí para formar redes tridimensionales o cadenas lineales. Existen muchas formas de polimerización y diferentes sistemas para clasificarlas [Young, 1991]. En el caso de los polímeros termoestables, Prime estableció que “la química de la polimerización empieza con la formación y crecimiento lineal de la cadena, que pronto comienza a ramificarse y entonces reticula” [Prime, 1981].

A medida que la reacción progresa, el peso molecular aumenta rápidamente y, al final, las cadenas poliméricas se unen entre sí formando una red de peso molecular infinito. Esta transformación repentina e irreversible de líquido viscoso a gel elástico, que marca la primera aparición de una red infinita, se denomina gelificación [Winter, 1987]. El tiempo necesario para que ocurra la gelificación disminuye, lógicamente, a medida que aumenta la temperatura de curado; sin embargo, el grado de conversión al que ocurre este fenómeno (α_{gel}) es constante para cada sistema y no depende de dicha temperatura [Flory, 1953].

La gelificación no afecta a la reacción de curado, que sigue avanzando con la adición de nuevas moléculas a la red. A medida que la reacción progresa, la densidad de entrecruzamiento aumenta, lo que provoca un aumento de la T_g del



sistema, hasta que llega un momento en el que la temperatura de transición vítrea del material iguala a la temperatura de curado y se produce la vitrificación que, a diferencia de la gelificación, es un proceso termorreversible. En este momento, el material cambia de un estado elastomérico a un estado vítreo, y se produce un acusado descenso de la velocidad de reacción que pasa a estar controlada por la velocidad de difusión de las especies reactivas. Si la temperatura de curado es lo suficientemente alta, la reacción continúa hasta alcanzarse la máxima reticulación posible y, con ello, la conversión total.

Se ha demostrado que la adición de nanorrefuerzos a la matriz polimérica afecta tanto a la cinética de curado como a su comportamiento reológico; por esta razón, el estudio de ambas propiedades es crucial para su posterior procesado [Ryu, 2014, Zhou, 2015].

El número de trabajos que estudian el efecto de la adición de nanorrefuerzos en matrices basadas en benzoxacina es bastante limitado. Sin embargo, se han desarrollado múltiples investigaciones para evaluar cómo afecta la incorporación de distintos materiales grafénicos en la reacción de curado de resinas epoxi. Como se puede apreciar en la Tabla 4.2, a pesar de que todos los estudios se han realizado empleando la técnica de DSC en condiciones no isoterma, está claro que existen bastantes discrepancias entre los resultados obtenidos por los distintos grupos de investigación. De la misma forma, se han observado tanto efectos de aceleración como de retardo en la reacción de curado de resinas epoxi cuando se añaden CNTs [Bae, 2002; Valentini, 2004; Xie, 2004]. La disparidad en los resultados obtenidos sugiere que la reacción de curado de una resina epoxi dopada con óxido de grafeno (GO), nanoláminas de grafeno o CNTs es extremadamente sensible a la formulación química de la resina empleada (especialmente a la naturaleza del agente de entrecruzamiento), así como también lo es la naturaleza de los grupos funcionales presentes en el nanorrefuerzo.

Tabla 4.2. Comparativa de trabajos reportados sobre el efecto de la adición de distintos materiales grafénicos en la reacción de curado de resinas epoxi.

| <i>Refuerzo</i> | <i>Observaciones</i> | <i>Referencia</i> |
|-----------------|---|-------------------|
| GO | Efecto catalítico en la reacción de apertura del anillo epoxi por acción de los grupos oxigenados del GO. | Bort, 2012 |
| GO | La reacción de curado se acelera. | Qui, 2011 |
| GrO Gr | Efecto catalítico en las reacciones entre aminas primarias y secundarias con los grupos epoxi. | Mauro, 2014 |
| GNPs | Retardo en la reacción de curado debido al impedimento estérico que ejercen las GNPs. | Teng, 2011 |
| GNPs | Un 5 % de nanorrefuerzo acelera la reacción de curado; sin embargo, con un 1% no se observa este efecto catalítico. | Prolongo, 2016 |

GO: *Óxido de grafeno*; GrO: *Óxido de grafito*; Gr: *grafito*

4.2.2.1. Cinética de curado por DSC.

Para la determinación de la cinética de curado de resinas existen diferentes metodologías, como son la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la espectroscopía de infrarrojo o las medidas reocinéticas. De entre todas, la DSC ha sido la técnica más empleada para la determinación de los parámetros cinéticos y la ecuación de velocidad de reacción.



El seguimiento de la reacción de polimerización por DSC puede realizarse en condiciones dinámicas o isotermas. Mediante la integración del pico exotérmico que aparece en los correspondientes termogramas de flujo de calor frente a temperatura o tiempo, se puede cuantificar la entalpía de la reacción de curado en ambos tipos de ensayo.

A continuación, se procede a detallar el estudio cinético realizado para la resina benzoxacina, empleando tanto ensayos dinámicos como isotermos. Además, también se ha estudiado el efecto de la adición de los dos tipos de nanoláminas grafénicas (GrAv y GrXg) en la reacción de curado.

4.2.2.1.1. Ensayos dinámicos.

La reacción de curado en resinas ha sido ampliamente estudiada empleando ensayos de DSC a diferentes velocidades de calentamiento, ya que este método permite obtener los parámetros cinéticos con bastante rapidez y relativamente poca información experimental.

Los termogramas de la benzoxacina a diferentes velocidades de calentamiento presentan un pico exotérmico simétrico, lo que indica un único mecanismo cinético para la reacción de curado, tal y como se muestra en la Figura 4.12. Este pico mantiene su simetría cuando las nanopartículas de grafeno son añadidas a la resina, independientemente del tipo empleado y el porcentaje en peso añadido. Además, es interesante destacar que en el segundo barrido de calentamiento a las muestras, no se ha observado ningún pico de postcurado, lo que indica que se ha alcanzado la máxima conversión en el primer barrido térmico. La entalpía total de reacción de la benzoxacina, ΔH_t , calculada como el promedio del área total bajo la curva del pico exotérmico a las distintas velocidades de calentamiento es de 440 J/g. Este valor es ligeramente superior al

reportado por Jubsilp y col. para la benzoxacina monomérica basada en anilina (341 J/g) [Jubsilp, 2011].

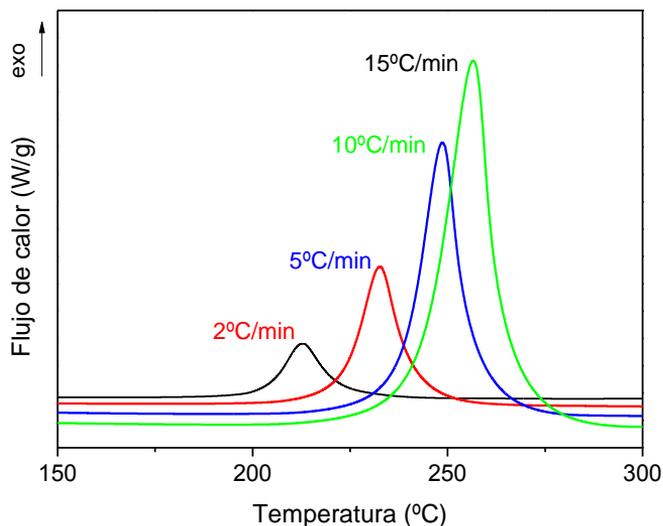


Figura 4.12. Termogramas de la benzoxacina a diferentes velocidades de calentamiento.

Para poder evaluar el efecto de la adición de las distintas GNPs en la matriz polimérica, las curvas de DSC de la benzoxacina y los nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de ambos tipos de nanopartículas de grafeno, a velocidades de calentamiento de 2 y 10 °C/min, se representan en la Figura 4.13. La entalpía total de reacción (ΔH_t), la temperatura de pico (T_{pico}), la temperatura de transición vítrea (T_g) obtenida en el segundo barrido de calentamiento y la entalpía total promedio de los ensayos a las distintas velocidades de calentamiento (ΔH_{medio}) están recogidas en la Tabla 4.3. Los valores de entalpía en los nanocomposites han sido normalizados a la cantidad neta de resina presente en las muestras.

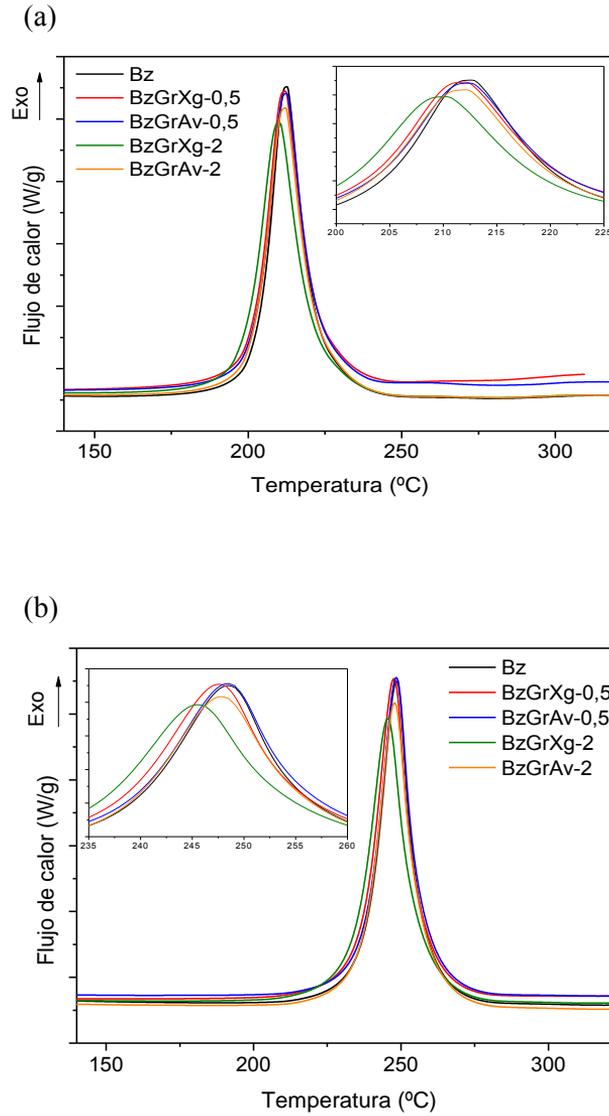


Figura 4.13. DSC dinámicos para la benzoxacina y los nanocomposites a velocidades de calentamiento de (a) 2 °C/min y (b) 10 °C/min.

Tabla 4.3. Resumen de resultados de los DSC dinámicos para la benzoxacina y los distintos nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>Velocidad calentamiento (°C/min)</i> | <i>T_{pico} (°C)</i> | <i>ΔH_t (J/g)</i> | <i>T_g (°C)</i> | <i>ΔH_{medio} (J/g)</i> |
|----------------|---|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Bz | 2 | 213 | 452 | 180 | 440 |
| | 5 | 233 | 434 | 181 | |
| | 10 | 248 | 435 | 183 | |
| | 15 | 257 | 442 | 183 | |
| BzGrXg-0.5 | 2 | 212 | 452 | 198 | 448 |
| | 5 | 231 | 439 | 195 | |
| | 10 | 248 | 451 | 180 | |
| | 15 | 258 | 449 | 181 | |
| BzGrAv-0.5 | 2 | 212 | 442 | 177 | 448 |
| | 5 | 232 | 463 | 178 | |
| | 10 | 248 | 440 | 182 | |
| | 15 | 258 | 449 | 180 | |
| BzGrXg-2 | 2 | 210 | 463 | 193 | 452 |
| | 5 | 230 | 451 | 195 | |
| | 10 | 245 | 449 | 183 | |
| | 15 | 256 | 443 | 183 | |
| BzGrAv-2 | 2 | 212 | 454 | 178 | 443 |
| | 5 | 232 | 450 | 172 | |
| | 10 | 248 | 434 | 172 | |
| | 15 | 258 | 435 | 172 | |



La temperatura de pico se mantiene prácticamente constante en todas las muestras, excepto en el nanocomposite BzGrXg-2 que se desplaza hacia valores ligeramente más bajos, lo que parece indicar una aceleración en la reacción de curado. Este efecto se podría asociar, inicialmente, a la elevada conductividad térmica que presentan las GNPs; sin embargo, el hecho de que sólo se haya observado en las muestras con un 2 % en peso de GrXg parece indicar que este efecto catalítico puede ser parcialmente atribuido a la mayor presencia de grupos hidroxilo y epoxi en la superficie de las nanopartículas de grafeno de *XG-Sciences*, tal y como se ha comprobado a partir del análisis de las mismas por TGA y FTIR. Estos grupos funcionales oxigenados residuales pueden actuar como catalizadores en la reacción de polimerización por apertura del anillo oxazina que presenta la resina benzoxacina [Zhou, 2009]. Lin y col. detectaron que la incorporación de nanoarcillas en la benzoxacina retrasaba la reacción de curado, mientras que la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) mostraba un claro efecto catalítico que puede ser debido a una elevada concentración de grupos funciones en su superficie y a una mayor área superficial específica [Lin, 2015]. Otros autores han encontrado que la presencia de un 5 % en peso de nanoláminas gráficas en la resina epoxi también produce una aceleración de la reacción de curado, lo que se atribuye a su elevada conductividad térmica [Prolongo, 2016].

La entalpía total promedio de la reacción de curado, ΔH_{medio} , aumenta ligeramente con la adición de las nanopartículas de grafeno, especialmente cuando la matriz se dopa con un 2 % en peso de GrXg. Este resultado sugiere que en los nanocomposites, la benzoxacina alcanza un mayor grado de entrecruzamiento.

De acuerdo con la literatura consultada, la adición de nanorrefuerzos a una resina epoxi puede producir dos efectos opuestos en la entalpía total de reacción: (1) una disminución de la misma, que podría estar relacionada con la reducción proporcional en la concentración de grupos epoxi en el nanocomposite, o con el aumento de la viscosidad causado por la presencia del nanorrefuerzo que impide la movilidad de las especies reactivas [Esmizadeh, 2016]; o por el contrario, (2) un aumento de la entalpía total que puede implicar que el grado de curado de la matriz modificada con el nanorrefuerzo es superior al de la matriz sin modificar [Seyhan, 2009].

Por lo que respecta a la temperatura de transición vítrea de las muestras curadas (obtenida en el segundo barrido de calentamiento), su valor es más bajo en los nanocomposites que contienen las GNPs suministradas por *Avanzare*. Esta disminución de la T_g podría estar relacionada con una mayor imperfección de la red tridimensional construida durante la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando la benzoxacina se dopa con las nanopartículas de grafeno de XG-Sciences, la T_g se mantiene constante o aumenta ligeramente debido a que el movimiento de las cadenas polimérica se ve limitado por las GNPs [Zeng, 2013].

La conversión, α , alcanzada en cada momento durante el curado de la benzoxacina neta y dopada con las nanopartículas de grafeno se puede calcular de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_t} \quad (4.1)$$

donde ΔH_i es el calor de reacción desprendido en cada momento y ΔH_t es la entalpía total de reacción, considerando que el material está completamente entrecruzado.



En la Figura 4.14 se representa la variación de la conversión en función de la temperatura para la resina benzoxacina neta y dopada con diferentes contenidos en GrXg y GrAv a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

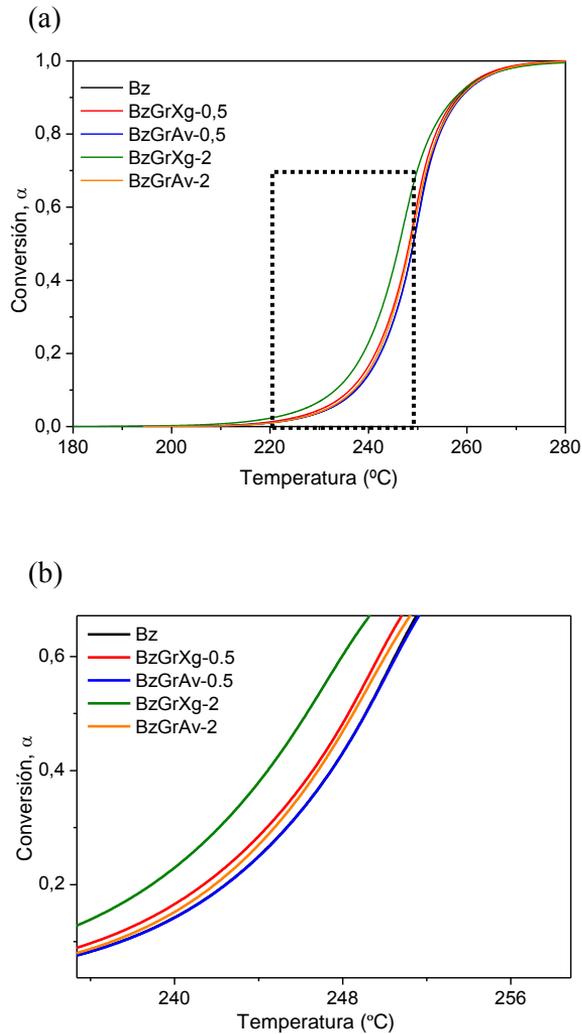


Figura 4.14. Conversión frente a la temperatura para la benzoxacina y distintos nanocomposites a velocidad de calentamiento de 10 °C/min: (a) gráfico general, (b) ampliación de la zona señalada.

El valor de conversión se desplaza hacia temperaturas más bajas en los nanocomposites fabricados con GrXg, aunque este efecto es más evidente cuando se añade un 2 % en peso de este tipo de nanoláminas gráficas. Estos resultados confirman, de nuevo, que la adición de este tipo de partículas tiene un efecto catalítico en la reacción de curado de la benzoxacina.

Cálculo de la energía de activación del sistema.

Las variaciones en la temperatura de pico exotérmico para las distintas velocidades de calentamiento se pueden emplear para extraer información sobre la cinética de curado [Ishida, 1995]. En esta tesis, se han utilizado tres de los métodos más comúnmente empleados para calcular la energía de activación (E_a): Kissinger, Ozawa y el método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [Kimura, 2008]. Una de las ventajas del empleo de estos métodos cinéticos respecto a otros no isoterms, es que la E_a puede ser calculada sin necesidad de conocer previamente el mecanismo de reacción.

El método de Kissinger relaciona la velocidad de calentamiento con la inversa de la temperatura de pico exotérmico a través de la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{Q_p AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4.2)$$

donde β es la velocidad de calentamiento aplicada en el ensayo de DSC, $Q_p = -[df(\alpha)/d\alpha]_{\alpha=\alpha_p}$, A es el factor pre-exponencial y R la constante universal de los gases ideales.

La pendiente de la curva $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T$ permite obtener la energía de activación promedio y la ordenada en el origen el factor pre-exponencial.



El método de Ozawa, similar al de Kissinger, relaciona el logaritmo de la velocidad de calentamiento con el inverso de la temperatura de pico (Eq.4.3), de tal forma que E_a se obtiene de la pendiente de la curva.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln F(\alpha) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (4.3)$$

El método isoconversional integral propuesto por FWO, a diferencia de los de Kissinger y Ozawa, asume que la energía de activación es función de la conversión (E_a) y, por tanto, los cambios en el mecanismo de reacción están relacionados con variaciones en la E_a del proceso. En este método, para un conversión determinada, se representa $\ln(\beta)$ frente al inverso de la temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento de acuerdo con la expresión 4.4. La energía de activación a cada conversión se obtiene de la pendiente de dichas curvas.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_p}\right) \quad (4.4)$$

donde $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$

La Figura 4.15 muestra las curvas de Kissinger, Ozawa y FWO para la benzoxacina neta. En la Tabla 4.4 se recogen los resultados de las energías de activación para todas las muestras. Es importante señalar que la energía de activación obtenida por el método de FWO ha sido calculada como el promedio de las E_a a distintas conversiones.

Los resultados obtenidos muestran que la E_a de la benzoxacina neta es mayor que para el resto de los nanocomposites fabricados y, por tanto, es necesario un mayor aporte energético para el desarrollo de la reacción de polimerización. Además, cabe destacar que la energía de activación promedio de

la resina benzoxacina calculada por el método de FWO (95,7 kJ/mol), es muy similar a los valores encontrados en la literatura para otras resinas basadas en benzoxacina [Ishida, 1995].

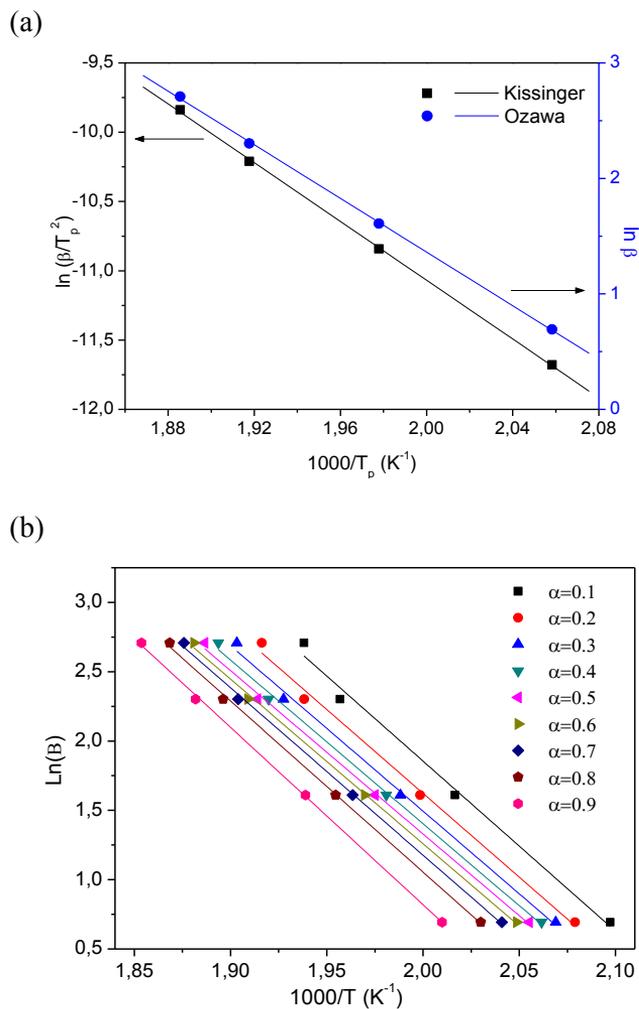


Figura 4.15. Curvas de (a) Kissinger y Ozawa, (b) Flynn-Wall-Ozawa para el cálculo de la energía de activación de la resina benzoxacina. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas el resultado del ajuste lineal de los mismos.



Tabla 4.4. Energía de activación (kJ/mol) obtenida por los métodos de Kissinger, Ozawa y FWO para la benzoxacina y los distintos nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>Kissinger</i> | <i>Ozawa</i> | <i>FWO</i> |
|----------------|------------------|--------------|------------|
| Bz | 88,1 | 91,8 | 95,7 |
| BzGrXg-0.5 | 85,7 | 89,2 | 90,9 |
| BzGrAv-0.5 | 85,5 | 89,6 | 90,3 |
| BzGrXg-2 | 85,6 | 90,0 | 90,1 |
| BzGrAv-2 | 85,7 | 89,8 | 90,3 |

Los cambios en la energía de activación (calculada por el método de FWO) con la conversión están representados en la Figura 4.16. Las variaciones en E_a se deben a cambios en el tamaño medio de las moléculas, en el grado de entrecruzamiento o en la movilidad de las diferentes especies reactivas. La forma de las curvas es muy similar para todas las muestras; sin embargo, E_a es notablemente inferior para todos los nanocomposites.

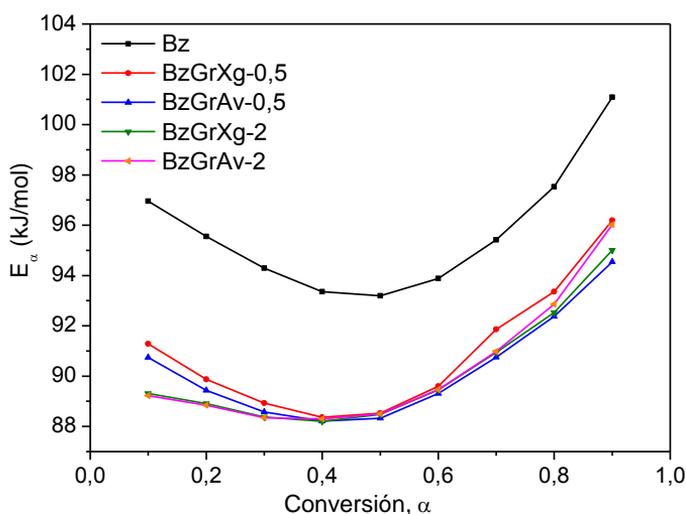


Figura 4.16. Energía de activación en función de la conversión para la benzoxacina neta y los diferentes nanocomposites.

Al inicio de la reacción ($\alpha < 0.3$), la energía de activación de todas las muestras disminuye. Esto es debido a que el peso molecular aumenta muy despacio y la viscosidad cae drásticamente a medida que aumenta la temperatura, favoreciendo así la movilidad de las cadenas de polímero [Xiong, 2011]. El valor neto de E_a para valores de conversión entre 0.1 y 0.3 es claramente más bajo en las muestras que contienen un 2 % en peso de ambos tipos de nanopartículas de grafeno, mientras que para α entre 0.4 y 0.5 todos los nanocomposites tienen valores de energía de activación muy similares. Para conversiones mayores ($\alpha > 0.6$), la movilidad de las cadenas moleculares comienza a verse limitada como consecuencia del proceso de entrecruzamiento de las cadenas de polímero, y la cinética de polimerización empieza a estar controlada por la difusión de las especies reactivas, lo que provoca un aumento generalizado de la energía de activación. Además, la reducción en la movilidad de las cadenas moleculares puede verse también favorecida por la presencia de nanorrefuerzos en la matriz polimérica [Ran, 2009].

Determinación del modelo de reacción.

La velocidad de reacción en polímeros termoestables viene dada por la ecuación [Prime, 1981]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.5)$$

donde $f(\alpha)$ es el modelo cinético y $k(T)$ la constante de reacción que sigue una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, es decir:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.6)$$



El modelo cinético en resinas termoestables se puede dividir en dos categorías:

- *de orden n*, en las que el máximo de velocidad de reacción se alcanza justo al inicio del proceso reactivo y el grado de conversión es proporcional a la concentración de material que todavía no ha reaccionado:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.7)$$

siendo n el orden de reacción.

- *autocatalítico*, que se rige por la ecuación:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (4.8)$$

siendo m y n los órdenes de reacción. Estas reacciones se caracterizan porque la máxima velocidad de reacción tiene lugar para valores de conversión de entre 0.2 y 0.4.

Para poder evaluar si la reacción de curado de la benzoxacina y sus nanocomposites sigue una cinética de orden n o autocatalítica se empleó el método de Friedman [Friedman, 1965], que se basa en la siguiente ecuación:

$$\ln[Af(\alpha)] = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) \quad (4.9)$$

Friedman sugirió que la relación entre $\ln[Af(\alpha)]$ frente a $\ln(1-\alpha)$ debería dar lugar a una línea recta cuya pendiente se corresponde con el orden n de reacción, en caso de cinéticas de orden n . Si por el contrario, dicha curva mostrase un máximo de $\ln(1-\alpha)$ entre valores de -0,51 y -0,22, lo que equivale a α en torno a 0,2 y 0,4, se confirmaría la naturaleza autocatalítica de la reacción de polimerización.

La Figura 4.17 muestra las curvas de Friedman para la benzoxacina y los nanocomposites con un 2% en peso de los dos tipos de GNPs a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min, tomando la energía de activación obtenida por el método de Kissinger. Los resultados demuestran que la curva de Friedman de todas las muestras representadas alcanza el máximo de $\ln(1-\alpha)$ a valores alrededor de -0,51, lo que confirma la naturaleza autocatalítica de la reacción de polimerización de la benzoxacina y sus nanocomposites.

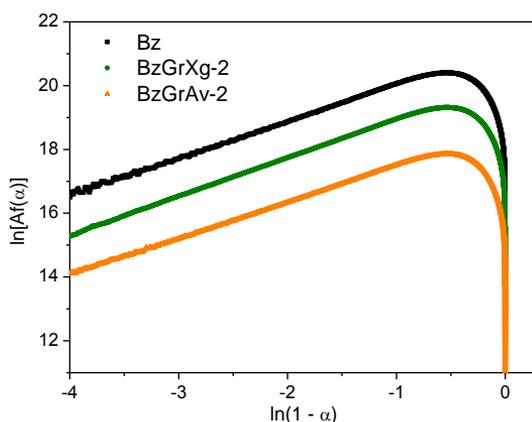


Figura 4.17. Curvas de $\ln[Af(\alpha)]$ frente a $\ln(1 - \alpha)$ para la benzoxacina y los nanocomposites con un 2 % en peso de GNPs a 10 °C/min de velocidad de calentamiento.

Una vez determinado el modelo cinético, la velocidad de reacción se obtiene combinando las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.8):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (4.10)$$

Reordenando y tomando logaritmos en ambos lados de la ecuación (4.10), se puede obtener la expresión en la que se basa el análisis cinético combinado [Pérez-Maqueda, 2006]:



$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{\alpha^m (1 - \alpha^n)} \right] = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.11)$$

La expresión anterior permite determinar el triplete cinético (E_a , A y $f(\alpha)$) a partir del tratamiento simultáneo de las curvas cinéticas experimentales, obtenidas empleando diferentes programas de temperatura. Los mejores valores de ajuste se supone que son aquellos que proporcionan la mejor linealidad de la curva en la que se representa el lado izquierdo de la ecuación (4.11) frente al inverso de la temperatura absoluta. La linealidad se evalúa mediante el coeficiente de correlación, r , cuyo máximo se determina por optimización numérica de los parámetros m y n . Con el fin de minimizar los errores experimentales, el ajuste lineal se limitó al rango de conversiones entre 0,05 y 0,9.

Las ecuaciones cinéticas para la reacción de curado de la benzoxacina y todos los nanocomposites, obtenidas como resultado del ajuste lineal, están recogidas en la Tabla 4.5. Es importante señalar que los valores de energía de activación obtenidos con el análisis cinético combinado son similares a los calculados aplicando el método de FWO. Además, el orden de reacción ($m+n$) que está comprendido entre 2,9 y 3,0 en todas las muestras, es muy similar al obtenido por Ran y col. en su estudio sobre una benzoxacina empleada para fabricación por moldeo por transferencia de resina (RTM) [Ran, 2009].

Tabla 4.5. Ecuaciones cinéticas para la reacción de curado de la benzoxacina y los distintos nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>Ecuación cinética</i> |
|----------------|--|
| Bz | $\frac{d\alpha}{dt} = (2,81 * 10^{10}) \exp\left(\frac{-97540}{RT}\right) \alpha^{1,2} (1 - \alpha)^{1,7}$ |
| BzGrXg-0.5 | $\frac{d\alpha}{dt} = (9,02 * 10^9) \exp\left(\frac{-92566}{RT}\right) \alpha^{1,2} (1 - \alpha)^{1,7}$ |
| BzGrAv-0.5 | $\frac{d\alpha}{dt} = (6,33 * 10^9) \exp\left(\frac{-91126}{RT}\right) \alpha^{1,2} (1 - \alpha)^{1,7}$ |
| BzGrXg-2 | $\frac{d\alpha}{dt} = (7,67 * 10^9) \exp\left(\frac{-91883}{RT}\right) \alpha^{1,2} (1 - \alpha)^{1,8}$ |
| BzGrAv-2 | $\frac{d\alpha}{dt} = (1,22 * 10^{10}) \exp\left(\frac{-93829}{RT}\right) \alpha^{1,2} (1 - \alpha)^{1,8}$ |

Para poder validar los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste lineal, los resultados experimentales se compararon con los precedidos por las ecuaciones anteriores. La Figura 4.18 muestra las curvas de $d\alpha/dt$ vs T experimentales y las obtenidas por aplicación del análisis cinético combinado, para la benzoxacina y los distintos nanocomposites. Tal y como se puede apreciar, las curvas obtenidas por aplicación de las ecuaciones teóricas (Tabla 4.5) ajustan con bastante precisión a las experimentales, obteniéndose el mejor ajuste a bajas velocidades de calentamiento (2 y 5 °C/min).

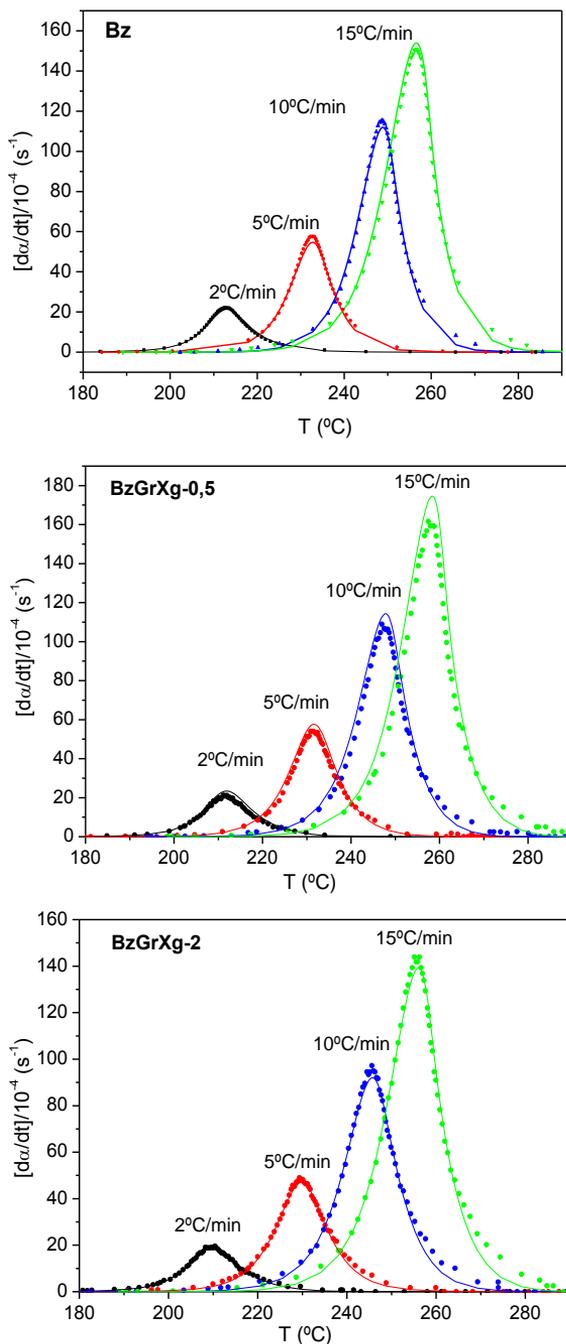


Figura 4.18. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y los valores calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la reacción de curado de la benzoxacina y sus nanocomposites.

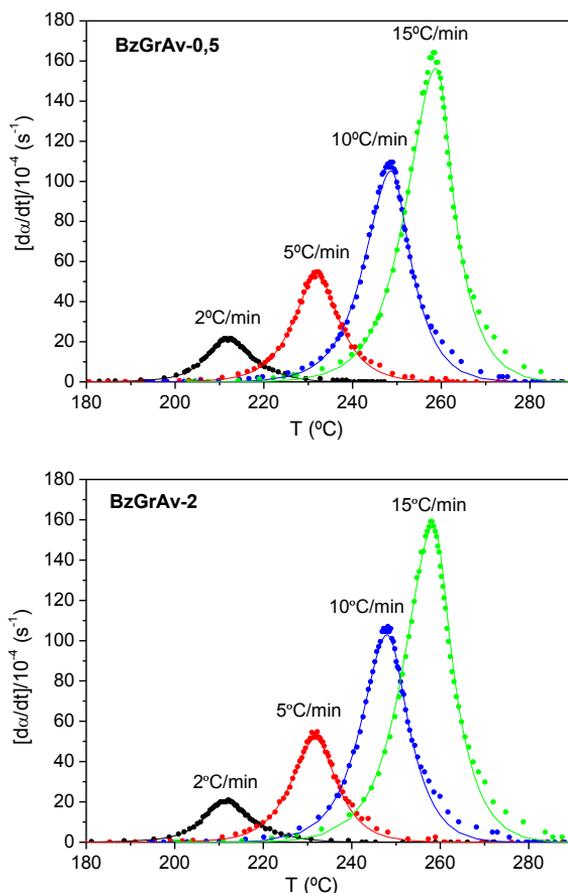


Figura 4.18 (continuación). Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y los valores calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la reacción de curado de la benzoxacina y sus nanocomposites.

4.2.2.1.2. Ensayos isotérmicos.

Los métodos isotermos para el estudio de la cinética de curado tienen el inconveniente de que, a bajas temperaturas, es difícil que se alcance la conversión completa en un periodo de tiempo razonable, mientras que, a altas temperaturas, el tiempo de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de ensayo puede llegar a ser comparable con el tiempo característico del proceso y, por



tanto, se desarrolla un grado de conversión significativo antes de que se alcance el régimen isoterma [Vyazovkin, 2011]. En realidad, la mejor forma de establecer un modelo cinético correcto es la combinación de ensayos dinámicos e isotermos, ya que éste debe ser capaz de predecir simultáneamente ambos tipos de ensayos con los mismos parámetros cinéticos.

Los gráficos de conversión frente a tiempo para la benzoxacina y los distintos nanocomposites a las temperaturas de 170 y 210 °C están representados en la Figura 4.19. El máximo valor de conversión alcanzado es mayor al aumentar la temperatura, tal y como se esperaba. Además, para cada temperatura, los valores de conversión se ven afectados por la presencia de GNPs en la matriz polimérica. A 170 °C, la conversión del nanocomposite BzGrXg-2 aumenta rápidamente comparada con el resto de las muestras y el grado total de conversión que alcanza también es superior. Sin embargo, a 210 °C este efecto no es tan pronunciado y α para este nanocomposite solo aumenta más rápido hasta valores de 0,6. Además, el grado de conversión final que alcanza la benzoxacina neta a esta temperatura es superior que para el resto de nanocomposites, mientras que a 170 °C sucede justamente lo contrario; es decir, la conversión final de la matriz es más baja que para el resto de las muestras.

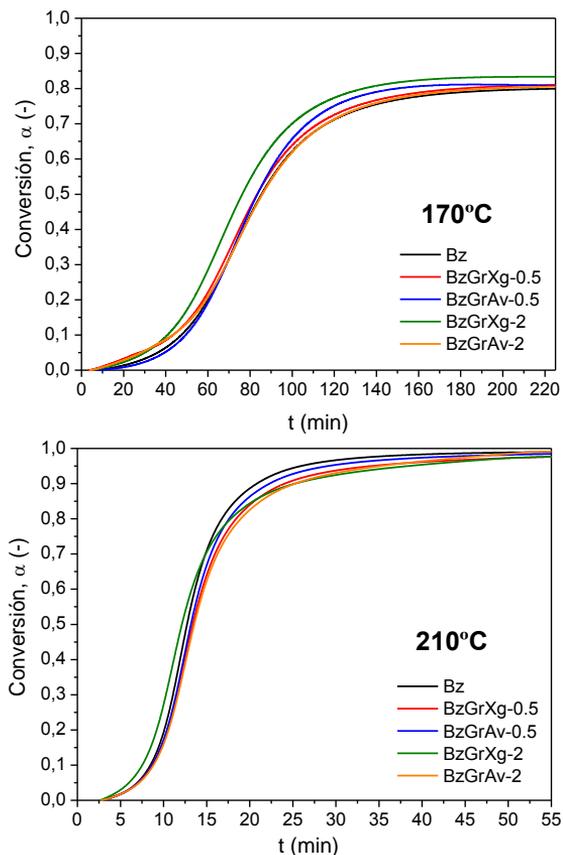


Figura 4.19. Conversión frente al tiempo para las benzoxacina y sus nanocomposites a 170 y 210 °C.

El tiempo necesario para que se alcance la máxima velocidad de reacción $((da/dt)_{max})$, así como la conversión alcanzada en ese momento a todas las temperaturas de ensayo isoterma, se encuentra recogido en la Tabla 4.6. El nanocomposites BzGrXg-2 alcanza el máximo de velocidad de reacción antes que el resto de las muestras, mientras que los nanocomposites fabricados con GrAv son lo que mayores tiempos necesitan para alcanzar dicho máximo. La conversión alcanzada cuando la velocidad de reacción es máxima es muy similar en todas las muestras, excepto para BzGrXg-2 que a 170 °C alcanza una conversión un 17 % mayor a $(da/dt)_{max}$.



Estos resultados vuelven a confirmar el efecto catalítico de la adición de un 2 % en peso de GrXg a la benzoxacina. Además, el hecho de que las curvas de conversión frente a temperatura presenten un punto de inflexión y que la máxima velocidad de reacción se alcance a conversiones en torno a 0.4 permite, de nuevo, corroborar la naturaleza autocatalítica de la reacción de curado de la benzoxacina y sus nanocomposites [Ishida, 1995].

Tabla 4.6. Valores de tiempo y conversión alcanzados a la máxima velocidad de reacción.

| <i>T</i> (°C) | <i>Bz</i> | | <i>BzGrXg-0.5</i> | | <i>BzGrAv-0.5</i> | | <i>BzGrXg-2</i> | | <i>BzGrAv-2</i> | |
|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | <i>t</i> (min) | <i>α</i> (-) |
| 170 | 72,4 | 0,35 | 72,0 | 0,36 | 72,9 | 0,36 | 69,2 | 0,41 | 74,0 | 0,36 |
| 180 | 45,1 | 0,39 | 45,5 | 0,37 | 46,3 | 0,38 | 43,6 | 0,42 | 44,8 | 0,36 |
| 190 | 28,9 | 0,41 | 28,7 | 0,42 | 29,2 | 0,42 | 26,8 | 0,42 | 29,3 | 0,42 |
| 200 | 18,3 | 0,42 | 18,5 | 0,43 | 18,5 | 0,42 | 17,1 | 0,42 | 18,6 | 0,40 |
| 210 | 12,2 | 0,43 | 12,7 | 0,43 | 12,7 | 0,45 | 11,4 | 0,43 | 12,9 | 0,43 |

Los ensayos isoterms se realizaron también con el fin de poder validar el triplete cinético obtenido a través del análisis cinético combinado ya que, como se ha comentado anteriormente, un modelo cinético correcto debe ser capaz de proporcionar un buen ajuste tanto en ensayos dinámicos como isoterms, empleando los mismos parámetros cinéticos. La comparación entre los datos experimentales, obtenidos a las diferentes temperaturas de ensayo isoterms, y los obtenidos del ajuste lineal (es decir, mediante el empleo de las ecuaciones recogidas en la Tabla 4.5) para todas las muestras, se encuentran recogidos en la Figura 4.20.

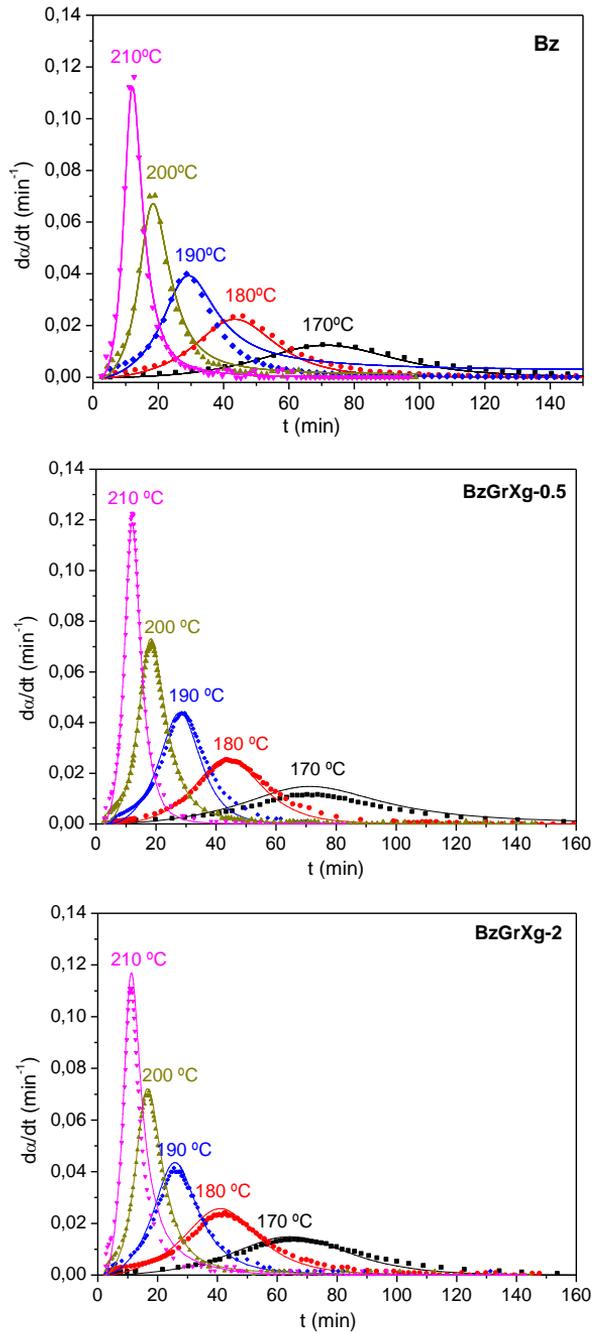


Figura 4.20. Comparación entre los valores experimentales (símbolos) y los calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la benzoxacina y los nanocomposites a las diferentes temperaturas de ensayo isotermo.

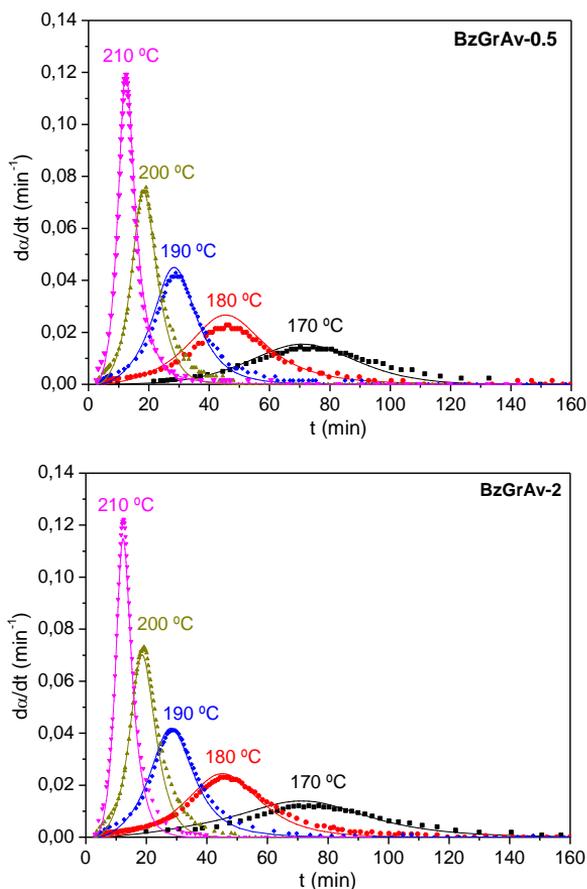


Figura 4.20 (continuación). Comparación entre los valores experimentales (símbolos) y los calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la benzoxacina y los nanocomposites a las diferentes temperaturas de ensayo isoterma.

4.2.2.1.3. Tiempo de vitrificación por MDSC.

La determinación del tiempo de vitrificación mediante el empleo del DSC convencional es un proceso tedioso, ya que son necesarios una serie de ensayos isotermos en los que se va aumentando el tiempo de curado. Cada uno de estos ensayos, va acompañado de un segundo barrido de calentamiento que

permite determinar la temperatura de transición vítrea del sistema parcialmente curado [Montserrat, 1991]. Desde que se propuso usar la modulación de temperatura para medir el cambio en la capacidad calorífica y en el flujo de calor, el MDSC ha sido una técnica muy empleada para caracterizar el proceso de vitrificación en polímeros termoestables [Fraga, 2008; Gracia-Fernández, 2011; Yamasaki, 2014].

La Figura 4.21 muestra la evolución de la señal de la capacidad calorífica reversible de la benzoxacina frente al tiempo en los distintos ensayos isoterms realizados. No obstante, es importante señalar, que la forma de estas curvas para el resto de las muestras es muy semejante.

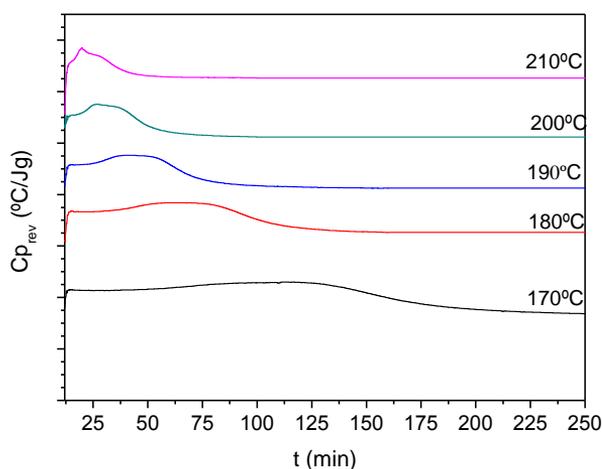


Figura 4.21. Capacidad calorífica reversible medida por MDSC para la benzoxacina a las diferentes temperaturas isoterms.

El Cp_{rev} aumenta ligeramente al inicio de la reacción de curado lo que, de acuerdo con Cassettari y col., implica un aumento del número de estados configuraciones o un incremento de los modos vibracionales durante el crecimiento de las cadenas poliméricas [Cassettari, 1993]. La posterior



formación de una estructura reticulada, a medida que la reacción de polimerización de la resina progresa, induce una estabilización en el Cp_{rev} que, especialmente a bajas temperaturas de curado, permanece prácticamente constante. A medida que el sistema vitrifica, existe un tiempo característico en el que el número de estados configuracionales decrece de forma notoria, lo que se traduce en una abrupta disminución en la capacidad calorífica. La reacción continúa hasta que la estructura tridimensional de la red polimérica está prácticamente congelada y Cp_{rev} alcanza un valor constante. El sistema experimenta una relajación estructural, pasando de un estado de líquido viscoso, que se corresponde con el máximo valor de la capacidad calorífica, a un estado vítreo en el que Cp_{rev} alcanza su valor mínimo. Este proceso se corresponde con la vitrificación del sistema, donde la cinética de la reacción está controlada por la difusión de los grupos reactivos y, como consecuencia, la conversión tiende a un valor prácticamente constante, tal y como se ha observado anteriormente en la Figura 4.19 [Montserrat, 2003].

El tiempo de vitrificación de todas las muestras se ha calculado como el punto de inflexión de la señal de Cp_{rev} . Los resultados obtenidos (Figura 4.22) muestran que, a bajas temperaturas (170 – 190 °C), la vitrificación ocurre primero en BzGrXg-2, mientras que en la muestra BzGrXg-0.5 este fenómeno tiene lugar casi al mismo tiempo que para la benzoxacina sin modificar. Por el contrario, en los nanocomposites fabricados con GrAv, la vitrificación tiene lugar a tiempos de curado superiores a los de la benzoxacina, siendo este efecto más notable cuanto mayor es el porcentaje de estas nanopartículas en la matriz.

A temperaturas de curado más altas (mayores de 190 °C) la vitrificación del nanocomposite con un 2 % de GrXg se sigue adelantando, mientras que en el resto de las muestras, los tiempos de vitrificación tienden a igualarse a medida que aumenta la temperatura.

Varios autores han estudiado también la influencia que tiene la adición de nanorrefuerzos en el fenómeno de vitrificación. Así, por ejemplo, Montazeri y col. comprobaron que la presencia de MWCNTs en una resina epoxi retrasa significativamente la vitrificación [Montazeri, 2016]. Un comportamiento similar fue observado Zhou y col. para un sistema muy semejante. La adición de MWCNTs a la matriz epoxi tiene un efecto catalítico al inicio de la reacción de curado, mientras que al final de la misma, la presencia del nanorrefuerzo obstaculiza la reticulación de las cadenas de polímero y, por tanto, retarda la vitrificación del sistema [Zhou, 2009].

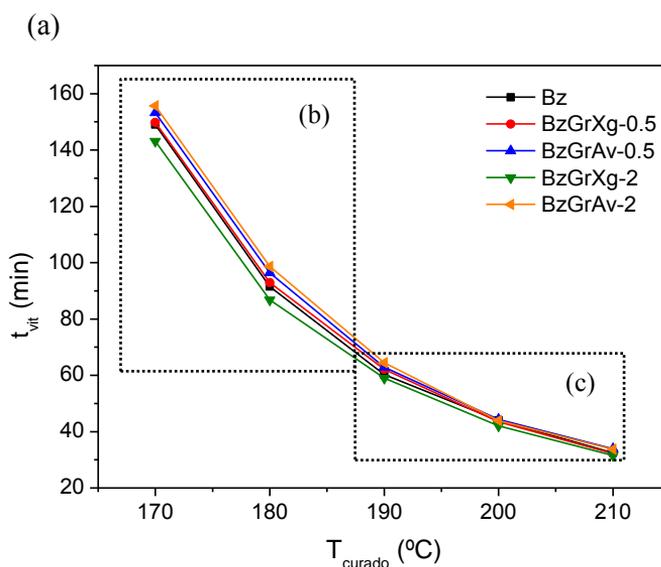


Figura 4.22. (a) Tiempos de vitrificación para todas las muestras a las distintas temperaturas de curado isoterma; (b,c) Ampliación de las zonas señaladas.

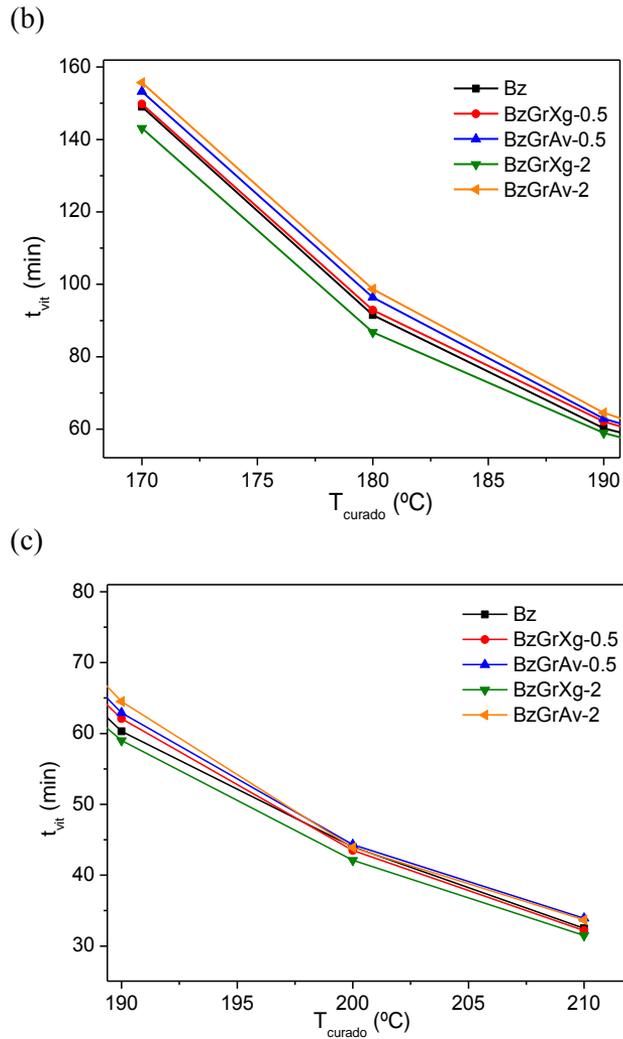


Figura 4.23 (Continuación). (a) Tiempos de vitrificación para todas las muestras a las distintas temperaturas de curado isoterma; (b,c) Ampliación de las zonas señaladas.

4.2.2.2. Análisis reológico.

La reología es una herramienta muy útil a la hora de evaluar cómo afecta la adición de nanopartículas de grafeno a las propiedades viscoelásticas de la matriz polimérica.

Como ya se ha comentado en el apartado de *Procedimiento Experimental*, los ensayos de reología se emplearon para estudiar la evolución de la viscosidad y módulo de almacenamiento en las distintas muestras, así como para calcular el tiempo de gelificación de las mismas y la energía de activación necesaria para que se produzca dicho fenómeno.

4.2.2.2.1. Efecto de la adición de GNPs en distintas propiedades reológicas de la benzoxacina.

La viscosidad dinámica (n^*) y el módulo de almacenamiento (G') de la benzoxacina y todos los nanocomposites en función de la frecuencia angular (ω) se muestran en la Figura 4.24.

La benzoxacina presenta un comportamiento newtoniano, con la viscosidad independiente de la frecuencia. La adición de ambos tipos de GNPs no modifica el régimen newtoniano de la benzoxacina, pero provoca un aumento gradual de la viscosidad con el porcentaje de nanopartículas añadido, especialmente en el caso de las muestras fabricadas con GrXg. Por otra parte, el módulo de almacenamiento aumenta con la frecuencia angular y con el contenido de GNPs, lo que sugiere un efecto de refuerzo en la resina sin curar, más marcado para el nanocomposite BzGrXg-2 [*Martín-Gallego, 2013*].



La viscosidad es uno de los parámetros clave en el procesado de materiales compuestos mediante técnicas de infusión de resina líquida o impregnación por vía húmeda. Uno de los principales inconvenientes de la adición de GNPs a una matriz polimérica es el aumento de viscosidad que provoca. Esto puede afectar negativamente a su procesado, tanto en la etapa de dispersión del nanorrefuerzo como a la hora de emplear la resina dopada para la fabricación de materiales multiescalares.

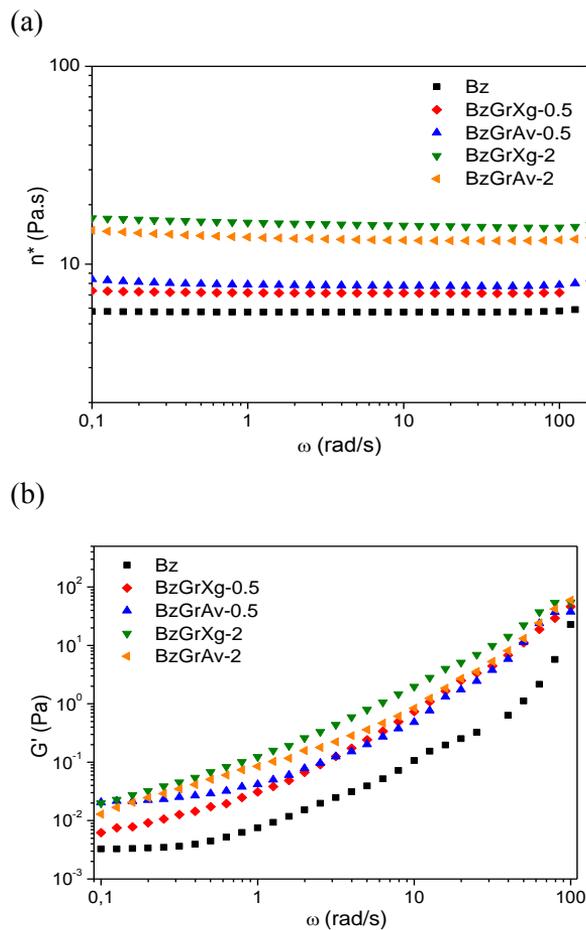


Figura 4.24. Propiedades reológicas de la benzoxacina y sus nanocomposites a 50 °C. Dependencia con la frecuencia de (a) la viscosidad y (b) módulo de almacenamiento.

En los perfiles de viscosidad de todas las muestras, obtenidos empleando ensayos de flujo en rampa de calentamiento a 2 °C/min (Figura 4.25) se puede apreciar que, en general, la viscosidad aumenta al aumentar el porcentaje de GNPs añadido a la resina. Además, para una misma cantidad de nanorrefuerzo, las muestras con nanopartículas GrXg presentan mayores valores de viscosidad que las preparadas con GrAv. Al inicio de la rampa de calentamiento, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual empieza a aumentar exponencialmente. Sin embargo, este efecto es diferente en el nanocomposite BzGrXg-2 donde, a partir de 80 °C, la viscosidad se mantiene prácticamente constante, descendiendo muy lentamente hasta que alcanza su valor mínimo. La viscosidad en nanocomposites con grafeno depende en gran medida de las interacciones polímero/GNPs, así como del grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica [Vallés, 2014]. Cuanto mejor sea el grado de dispersión y exfoliación de las GNPs en la matriz polimérica, mayor será el área superficial disponible para interactuar con el polímero y, por consiguiente, mayor será la viscosidad de la muestra [Miller, 2010].

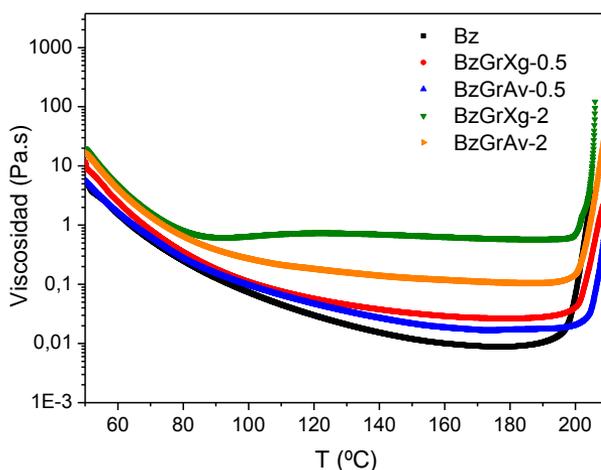


Figura 4.25. Perfil de viscosidad de la benzoxacina y todos los nanocomposites.



Los valores de viscosidad a la temperatura a la que se realiza la dispersión ($\mu_{50^{\circ}\text{C}}$), así como la mínima viscosidad (μ_{min}) y la temperatura a la que se alcanza ($T_{\mu_{\text{min}}}$), se encuentran recogidas en la Tabla 4.7. A 50 °C, la viscosidad de la benzoxacina es 6,59 Pa.s, mientras que con un 0,5 % en peso de GrXg y GrAv su valor aumenta un 27 y 19 % respectivamente. En cambio, con un 2 % de GNPs, la viscosidad se incrementa en un 127 % para GrXg y un 55 % para GrAv. Este brusco aumento de la viscosidad, especialmente en la muestra BzGrXg-2, hace que tanto el proceso de dispersión de las nanopartículas de grafeno como el posterior manejo de la muestra sea complicado.

Respecto a la viscosidad mínima, se produce un aumento significativo al añadir un 2 % de GNP. Concretamente, este parámetro aumenta 12 veces respecto a la resina neta cuando se añade GrAv, mientras que cuando las nanopartículas introducidas son GrXg, la viscosidad se incrementa 66 veces. Esto dificulta claramente su aplicación en procesos de infusión de resina, ya que grandes aumentos de viscosidad por la adición de nanopartículas favorece la aparición de problemas de filtración a través de los intersticios de la preforma de carbono y, también la presencia de huecos en el laminado. Además, la adición de un 2 % de nanorrefuerzo en la matriz, hace que la temperatura a la que se alcanza la mínima viscosidad este aproximadamente 10 °C por encima de la benzoxacina neta, mientras que con un 0,5 % de GNPs no hay prácticamente diferencia.

Tabla 4.7. Valores de viscosidad a la temperatura de dispersión, así como viscosidad mínima y temperatura a la que se alcanza para todas las muestras.

| <i>Muestra</i> | $\mu_{50^{\circ}\text{C}}$ (Pa.s) | μ_{min} (Pa.s) | $T\mu_{\text{min}}$ ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------|--|
| Bz | 6,59 | $8,84 \cdot 10^{-3}$ | 176,9 |
| BzGrXg-0.5 | 8,41 | $2,65 \cdot 10^{-2}$ | 178,9 |
| BzGrAv-0.5 | 7,81 | $1,64 \cdot 10^{-2}$ | 176,1 |
| BzGrXg-2 | 14,99 | $5,87 \cdot 10^{-1}$ | 187,6 |
| BzGrAv-2 | 10,23 | $1,04 \cdot 10^{-1}$ | 187,3 |

4.2.2.2.2. Estudio de la gelificación.

Como se ha comentado anteriormente, los dos fenómenos más importantes que tienen lugar en el proceso de curado de resinas termoestables son la gelificación y la vitrificación. La reología es una de las técnicas más utilizadas para la determinación del tiempo de gelificación (t_{gel}), pudiendo emplearse distintos criterios para tal fin. Uno de los más empleados es el punto de corte del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Sin embargo, este criterio no es muy preciso debido a la dependencia del punto de corte de $G' \times G''$ con la frecuencia [Ishida, 2001], de tal forma que sólo en sistemas en equilibrio estequiométrico en los que la temperatura de curado es significativamente superior a su T_g , G' y G'' coinciden en t_{gel} [Boey, 2000; Lucio, 2014]. Otros criterios para calcular el punto de gelificación son, por ejemplo, el onset de la fuerza normal [Harsch, 2008], el punto en el que la viscosidad alcanza 1000 veces el valor de mínima viscosidad o aquel en el cual $\tan\delta$ es independiente de la frecuencia, y que viene dado por la siguiente expresión:



$$\tan \delta = \frac{G'}{G''} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (4.12)$$

donde n es el exponente de relajación que toma valores en el rango $0 < n < 1$.

Este último criterio se ha empleado para determinar el tiempo de gelificación de la benzoxacina a temperaturas de curado isoterma comprendidas entre 140 y 170 °C y, además, se ha comparado con el t_{gel} obtenido como punto de corte de G' x G'' . Inicialmente, los ensayos a múltiples frecuencias (1, 4, 7 y 10 rad/s) se llevaron a cabo entre 180 y 210 °C, pero a estas temperaturas el proceso de gelificación es muy rápido y no fue posible la medida de los parámetros reológicos (G' , G'' y $\tan\delta$) a lo largo de todo el rango de frecuencias. La Figura 4.26.a, c muestra la evolución de $\tan\delta$ para la benzoxacina a todas las frecuencias y temperaturas de curado de 150 y 170 °C. En ellas se puede apreciar que el punto en el que $\tan\delta$ es independiente de la frecuencia (tiempo de gelificación), está claramente definido a 153,9 y 51,0 minutos, respectivamente. Asimismo, las curvas de G' y G'' a las mismas temperaturas de curado y frecuencia de 1 rad/s (Figura 4.26.b, d) presentan su punto de corte a 158,1 minutos (150 °C) y 60,8 minutos (170 °C), valores ligeramente superiores a los obtenidos con el criterio de $\tan\delta$ independiente de la frecuencia.

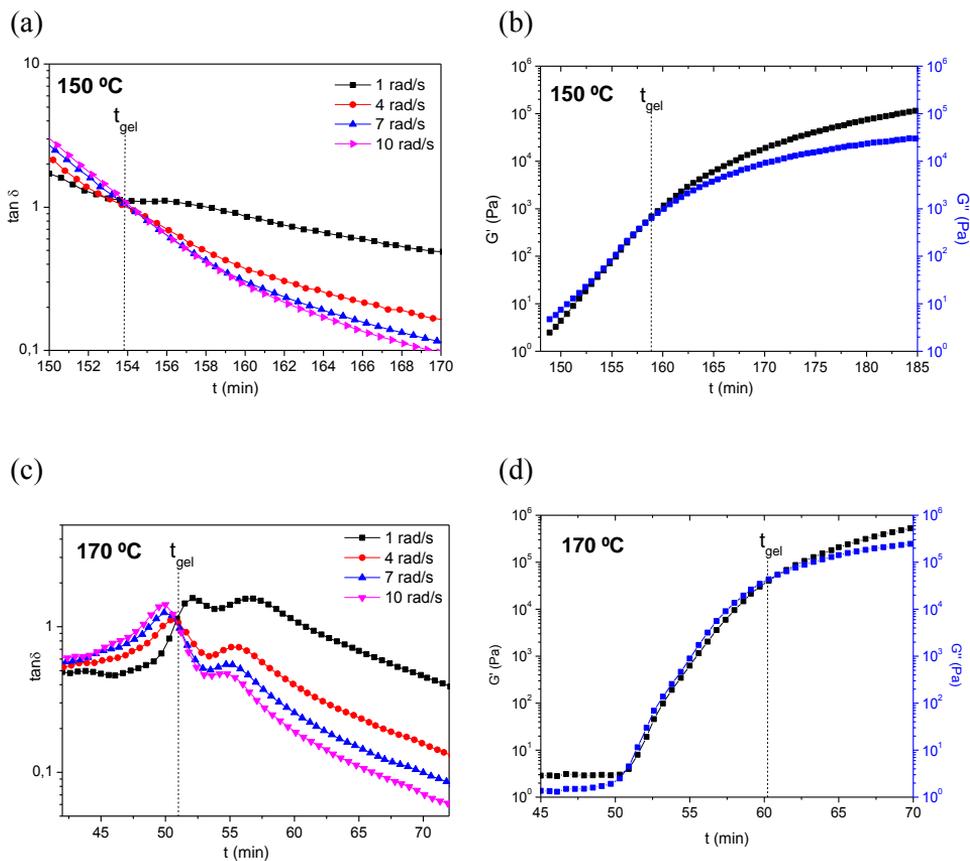


Figura 4.26. Curvas de (a,c) $\tan \delta$ y (b,d) G' , G'' frente al tiempo para la benzoxacina a las temperaturas de curado de 150 y 170 °C.

Los t_{gel} de la benzoxacina obtenidos como el punto de corte de $G' \times G''$ ($t_{G' \times G''}$) y como $\tan \delta$ independiente de la frecuencia ($t_{\tan \delta}$), así como el exponente de relajación, n , calculado usando la ecuación (4.12) están recogidos en la Tabla 4.8 para todas las temperaturas de curado. El $t_{G' \times G''}$ es más alto que $t_{\tan \delta}$ para todas las temperaturas a la frecuencia de 1 rad/s. Sin embargo, para el resto de frecuencias los tiempos de gelificación obtenidos por ambos criterios son muy semejantes, excepto para temperaturas de curado de 140 °C donde la diferencia entre ambos es más significativa.



El exponente de relajación, n , es un parámetro específico de la red polimérica que está relacionado con la distribución de tamaño de los clúster de cadenas poliméricas que se forman en el material. Los valores de n oscilaron entre 0,52 y 0,75, lo que indica que la temperatura a la que se efectúa el curado tiene un efecto muy marcado en la estructura de la red polimérica. Rimdusit y col. [Rimdusit, 2011] calcularon el exponente de relajación para otros sistemas basados en benzoxacina, obteniendo valores entre 0,24 y 0,72, lo que está de acuerdo con el resultado obtenido en este trabajo.

Tabla 4.8. Tiempos de gelificación empleando distintos criterios y coeficiente de relajación a diferentes temperaturas de curado isoterma para la benzoxacina.

| T (°C) | ω (rad/s) | $t_{G' \times G''}$ (min) | $t_{\tan \delta}$ (min) | n (-) |
|----------|------------------|---------------------------|-------------------------|---------|
| 140 | 1 | 264,3 | 258,2 | 0,75 |
| | 4 | 261,8 | | |
| | 7 | 262,0 | | |
| | 10 | 262,4 | | |
| 150 | 1 | 158,1 | 153,9 | 0,52 |
| | 4 | 154,0 | | |
| | 7 | 154,1 | | |
| | 10 | 154,3 | | |
| 160 | 1 | 97,2 | 88,9 | 0,65 |
| | 4 | 90,9 | | |
| | 7 | 90,4 | | |
| | 10 | 90,4 | | |
| 170 | 1 | 60,8 | 51,0 | 0,52 |
| | 4 | 51,4 | | |
| | 7 | 51,1 | | |
| | 10 | 51,1 | | |

Para poder estudiar el efecto de la adición de los dos tipos de nanopartículas de grafeno en el tiempo de gelificación, se realizaron varios ensayos isoterms (entre 170 y 200 °C) a una frecuencia de 1 rad/s y t_{gel} se calculó como el punto de corte de $G' \times G''$. Aunque este criterio no es muy preciso, tal y como se ha comentado anteriormente, ha sido empleado en muchos trabajos [Chapartegui, 2012; Chow, 2012; Yu, 2014] ya que permite calcular los tiempos de gelificación a temperaturas de curado superiores y, por tanto, sin necesidad de emplear largos tiempos de ensayos como los que se necesitan cuando se emplea el criterio de $\tan \delta$ independiente de la frecuencia. Los t_{gel} para la benzoxacina y los nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de ambos tipos de GNPs, a todas las temperaturas de ensayo isoterms, se encuentran detallados en la Tabla 4.9. En general, se observa una reducción en el tiempo de gelificación con la adición de las nanopartículas de grafeno, siendo este efecto más significativo en el caso de BzGrXg-2. Para las muestras fabricadas con las nanopartículas GrAv, los tiempos de gelificación son menores que para la benzoxacina neta, especialmente a bajas temperaturas (170, 180 °C), mientras que cuando la temperatura de curado aumenta, son similares a los de la matriz sin dopar. Un efecto semejante fue reportado por Abdalla y col., que observaron t_{gel} más cortos cuando un 1 % en peso de MWCNT fluorados se introducían en una resina epoxi; sin embargo, la adición de la misma cantidad de MWCNT carboxilados producía justamente el efecto contrario, es decir, un retraso en el tiempo de gelificación [Abdalla, 2008]. De la misma forma, Acocella y col. encontraron que la adición de un 3 % en peso de óxido de grafeno a la resina comercial DGEBA (epoxi diglicidil éter bisfenol A), provocaba una reducción del 56 % en el tiempo de gelificación [Acocella, 2016].



A partir de los t_{gel} a las distintas temperaturas, se puede calcular la energía de activación para la gelificación mediante la siguiente expresión:

$$\ln t_{gel} = \varphi + \frac{E_{gel}}{RT} \quad (4.13)$$

donde E_{gel} es la energía de activación para la gelificación, φ es una constante dependiente de la temperatura, R la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura de curado. Los valores de E_{gel} de todos los nanocomposites fueron inferiores al de la benzoxacina neta, excepto para BzGrAv-0.5 que fue ligeramente superior (Figura 4.27). La adición de GrXg a la benzoxacina provoca una disminución considerable de la energía de activación para la gelificación, más pronunciada cuanto mayor es la cantidad de nanopartículas añadida. La reducción de t_{gel} y E_{gel} para el nanocomposite BzGrXg-2 confirma, de nuevo, el efecto catalítico que ejerce la adición de un 2 % de GrXg en la reacción de curado, tal y como ya se había observado en los ensayos de DSC.

Tabla 4.9. Tiempos de gelificación y energía de activación para la gelificación de la benzoxacina y sus nanocomposites a diferentes temperaturas de curado.

| <i>Muestra</i> | <i>t_{gel} (min)</i> | | | |
|----------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | <i>170 °C</i> | <i>180 °C</i> | <i>190 °C</i> | <i>200 °C</i> |
| Bz | 63,0 | 37,2 | 24,0 | 12,0 |
| BzGrXg-0.5 | 59,4 | 36,9 | 22,2 | 12,1 |
| BzGrAv-0.5 | 59,2 | 37,8 | 21,2 | 11,6 |
| BzGrXg-2 | 49,4 | 32,5 | 19,4 | 10,7 |
| BzGrAv-2 | 59,5 | 36,0 | 23,4 | 11,9 |

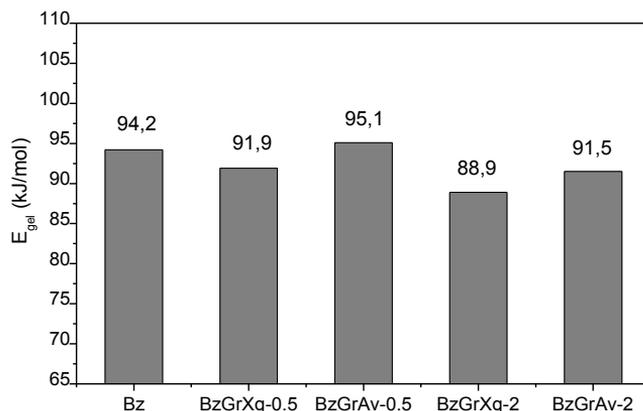


Figura 4.27. Energía de activación para la gelificación de la benzoxacina y sus nanocomposites.

4.2.3. Caracterización de los nanocomposites.

Uno de los objetivos de este trabajo es aumentar la conductividad térmica y eléctrica de la benzoxacina mediante la adición de GNPs para su posterior empleo como matriz de materiales multiescalares de fibra de carbono, sin que ello suponga una merma en sus propiedades físico-químicas y mecánicas. Por ello, se han realizado distintos tipos de ensayos que permitan evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de grafeno en el comportamiento térmico, mecánico y eléctrico de la resina.

4.2.3.1. Conductividad eléctrica

Con la finalidad de poder obtener materiales multiescalares que presenten una mejora considerable en su conductividad eléctrica, es necesario dotar de esta propiedad a la resina benzoxacina mediante la adición de GNPs. La Figura 4.28 muestra la curva I-V para los materiales nanorreforzados empleando



un 0,5 y 2 % en peso de los dos tipos de GNPs, así como para una muestra con el 5 % en peso de GrXg. Para los nanocomposites con un 0,5 % de ambos tipos de nanopartículas, prácticamente no hay conductividad cuando se aplica un voltaje entre 0 y 15 V, mientras que al aumentar el contenido de nanorrefuerzo se observa un incremento de la intensidad de corriente con el voltaje aplicado, especialmente cuando se añade un 2 % de nanopartículas GrXg. Todas las muestras presentan una relación lineal entre el voltaje aplicado y la intensidad que circula a través de ellas, lo que indica que cumplen la ley de Ohm. Por lo tanto, los valores de conductividad eléctrica se pueden obtener a partir de la pendiente de las rectas obtenidas y las dimensiones de las probetas utilizadas.

En la Figura 4.29 están representados los resultados de los ensayos de conductividad eléctrica de la benzoxacina y todos los nanocomposites. La adición de un 0.5 % de GNPs produce un aumento en la conductividad eléctrica respecto a la resina sin modificar (10^{-7} S/m) de cuatro órdenes de magnitud para las muestras en la que se emplean las partículas tipo GrXg y de dos órdenes de magnitud para las GrAv. Se puede concluir entonces, que el mínimo contenido de nanopartículas de grafeno necesario para conseguir un material con conductividad eléctrica, denominado nivel de percolación, se alcanza para porcentajes alrededor del 0,5 % en peso de GrXg y algo superiores a esta cantidad para GrAv. Cuando el porcentaje de nanopartículas del tipo GrXg aumenta hasta el 2 %, se consigue la saturación de la curva de conductividad eléctrica, de tal forma la conductividad de este nanocomposite es de $(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$ S/m, y mayores porcentajes de este nanorrefuerzo (5 % en peso) no provocan un incremento adicional en esta propiedad. Por otra parte, con un 2 % de GrAv también se obtiene un incremento de la conductividad eléctrica, pero un orden de magnitud inferior $(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$ S/m, al que se consigue con la misma cantidad de nanopartículas de GrXg. El menor aumento de la conductividad eléctrica para los nanocomposites fabricados con nanopartículas del tipo GrAv,

puede ser debido a la mayor presencia de defectos en su estructura que reduce su conductividad intrínseca.

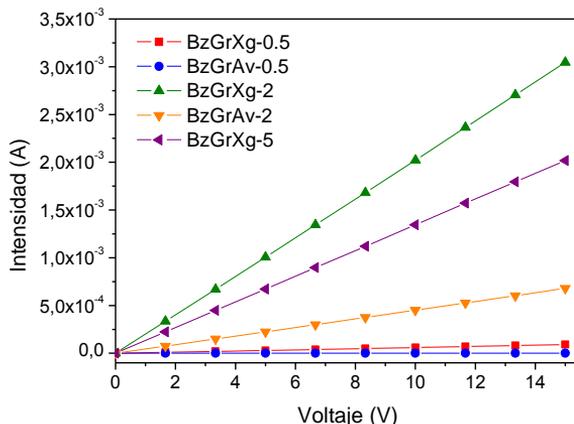


Figura 4.28. Intensidad de corriente en función del voltaje aplicado.

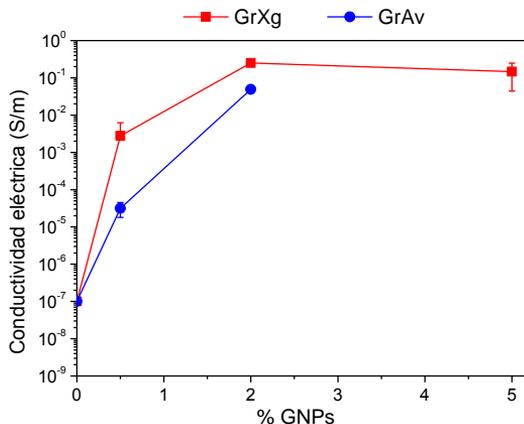


Figura 4.29. Conductividad eléctrica de la benzoxacina y los nanocomposites.

El límite de percolación eléctrica en nanocomposites polímero/GNPs puede llegar a alcanzarse a muy bajas concentraciones de nanorrefuerzo, ya que su elevada relación de aspecto, favorece la formación de caminos conductores macroscópicos por contacto directo entre las nanopartículas. Además, el



transporte electrónico también puede realizarse por el efecto túnel descrito por las leyes de la mecánica cuántica [Hicks, 2009]. Por tanto, tal y como está representado en la Figura 4.30, la formación de redes conductoras en los nanocomposites reforzados con grafeno es debido a una combinación de mecanismos (contacto directo entre partículas, efecto túnel y la propia conductividad intrínseca de las nanopartículas de grafeno) que contribuyen a un marcado aumento de su conductividad efectiva en un rango muy próximo a su límite de percolación [Hashemi, 2016].

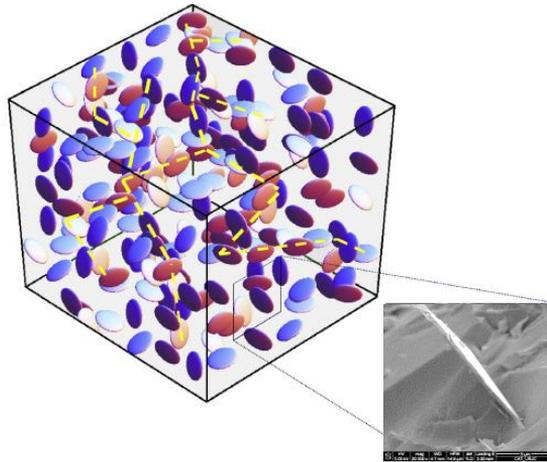


Figura 4.30. Nanocomposite con una estructura aleatoria de nanopartículas de grafeno donde los caminos conductores están representados por las líneas de puntos amarillos [Hashemi, 2016].

Con el fin de comparar la conductividad eléctrica de los nanocomposites benzoxacina/GNPs con los obtenidos para otros sistemas epoxi reforzados con distintos tipos de materiales gráfenicos, la Tabla 4.10 muestra un breve resumen de los valores de conductividad eléctrica en función del tipo y contenido de nanorrefuerzo empleado. Los resultados obtenidos por Chandrasekaran y col. para un 0,5 % en peso de GNPs confirman que la aplicación de ciclos de calandra

permite aumentar la conductividad de los nanocomposites varios órdenes de magnitud respecto a aquellos en los se ha empleado la sonicación combinado con agitación a alta velocidad como método de dispersión [Chandrasekaran, 2013]. Además, el valor de conductividad eléctrica obtenido por estos investigadores para el nanocomposite con un 0,5 % de GNPs preparado utilizando la calandra, es comparable al obtenido en este trabajo $((2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ S/m})$.

Tabla 4.10. Conductividad eléctrica de nanocomposites epoxi reforzados con distintos tipos de materiales grafénicos.

| <i>Nanorrefuerzo (% peso)</i> | <i>Conductividad eléctrica (S/m)</i> | <i>Ref.</i> |
|-----------------------------------|--|----------------------|
| GNPs (2 %) orientación aleatoria | $3 \cdot 10^{-7}$ | Ladani, 2016 |
| GNPs (2 %) alineadas | $8 \cdot 10^{-6}$ | |
| GNPs (4 %) | $2,1 \cdot 10^{-5}$ | Yue, 2014 |
| GNPs (8 %) | 10^{-3} | Prolongo, 2014-c |
| GNPs (0.19 %) | $6 \cdot 10^{-3}$ | Ghaleb, 2014 |
| GF (0.1 %) | 97,0 | Jia, 2014 |
| GNPs (3 %) | $9,6 \cdot 10^{-4}$ | Monti, 2013 |
| GNPs (0.5 %) | $2,0 \cdot 10^{-3}$ (3RM) $2,0 \cdot 10^{-7}$ (Us+Hs) | Chandrasekaran, 2013 |
| GO (3 %) | $8,6 \cdot 10^{-6}$ | Kim, 2012 |

GO: Óxido de grafeno; 3RM: Calandra; Us: ultrasonidos; Hs: agitación; GF: Espuma de grafeno.



Ladani y col. emplearon también nanopartículas del tipo “*Grade M*” de *XG-Sciences* para fabricar nanocomposites epoxi/GNPs y comprobaron que, para una misma cantidad de nanorrefuerzo, la conductividad eléctrica es considerablemente superior en las muestras en las que las GNPs han sido alineadas con respecto a aquellas en las que la distribución es aleatoria [*Ladani, 2016*].

4.2.3.2. Conductividad térmica.

La Figura 4.31 muestra los valores de conductividad térmica de la benzoxacina y de los nanocomposites en función del tipo y contenido de GNPs. A la vista de los resultados se puede afirmar que, a diferencia de lo que sucede con la conductividad eléctrica, en este caso no hay un valor mínimo de percolación, sino que la conductividad térmica aumenta proporcionalmente con la cantidad de nanopartículas de grafeno añadida a la matriz polimérica. Para un contenido de un 2 % de GrXg se alcanza un valor de conductividad térmica de $0,333 \pm 0,002$ W/mK, que supone un incremento de un 48 % con respecto a la benzoxacina neta ($0,224 \pm 0,0005$ W/mK). En cambio, cuando se introducen nanopartículas GrAv, este aumento es menor, tomando valores de $0,289 \pm 0,002$ W/mK para un 2% en peso añadido. El máximo incremento en esta propiedad (136 %) se obtiene cuando se añade un 5 % en peso de GrXg.

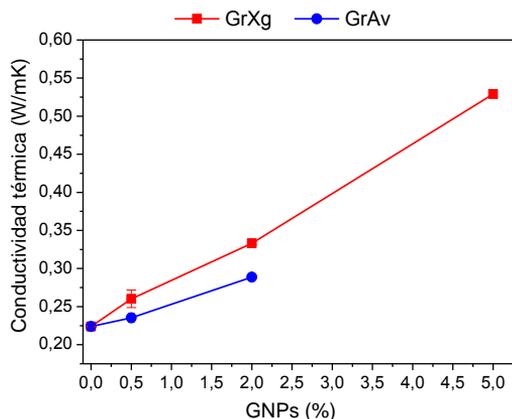


Figura 4.31. Conductividad térmica de la resina benzoxacina y de los nanocomposites con distintos contenidos y tipos de GNPs.

El mecanismo responsable de la conducción de calor en las nanopartículas de grafeno se debe principalmente a la difusión de fonones [Chatterjee, 2012], de tal forma que si se produce una dispersión de los mismos, la resistencia térmica del material aumenta.

Algunos estudios han demostrado que la conductividad térmica de los nanocomposites está relacionada con el grado de dispersión y la forma de las GNPs [Malekpour, 2014]. La transferencia de calor se ve favorecida cuando se obtiene una dispersión uniforme y las nanopartículas de refuerzo tienen una elevada área lateral y bajo espesor, ya que se maximiza la interfase matriz/GNPs. Esta interfase, también tiene gran influencia en la conductividad térmica de los nanocomposites. Así, una débil interacción entre las nanopartículas de grafeno y la matriz polimérica produce una resistencia térmica interfacial que obstaculiza el flujo de calor [Kim, 2016]. Además, Colonna y col. han comprobado que el aumento de conductividad térmica está íntimamente relacionado con el número de defectos presentes en las GNPs, de tal forma que cuanto mayor es éste, menor es el incremento en esta propiedad [Colonna, 2016]. De acuerdo con esto, el



menor aumento en la conductividad térmica de los nanocomposites que contienen partículas del tipo GrAv podría ser debido, en parte, a una mayor presencia de defectos en la estructura de estas GNPs, tal y como se han observado mediante microscopía Raman, así como a una dispersión de peor calidad.

En la Tabla 4.11 se muestran los valores de conductividad térmica reportados por diferentes investigadores para resinas epoxi nanorreforzadas con distintos materiales grafénicos. Plengudomkit y col. obtuvieron valores de conductividad térmica de 8,037 W/mK al añadir un 60 % en peso de GNPs suministradas por *XG-Sciences* (grade H) con un área lateral de entre 5 y 25 μm y espesor alrededor de 15 nm [Plengudomkit, 2016]. En el caso de Wang y col., la adición de un 5 % de GNPs permitió alcanzar valores de conductividad térmica de 0,460 W/mK, ligeramente inferior al obtenido en este trabajo para la misma cantidad de nanorrefuerzo [Wang, 2016-a].

Tabla 4.11. Conductividad térmica de nanocomposites epoxi reforzados con distintos tipos de materiales grafénicos.

| <i>Nanorrefuerzo (% peso)</i> | <i>Conductividad térmica (W/mK)</i> | <i>Ref.</i> |
|-----------------------------------|---|--------------------|
| GNPs (10 %) | 4,01 | Fu, 2014 |
| GNPs (60%) | 8,04 | Plengudomkit, 2016 |
| fGrNPs (30 %) | 1,70 | Gu, 2016 |
| GNPs (10 %) | 0,65 | Moriche, 2016-b |
| GNPs (1 %) | 0,33 | Lee, 2016 |
| GNPs (2 %) | 0,24 | Olowjoba, 2016 |
| GNPs (4 %) | 1,50 | Teng, 2016 |
| GNPs (12 %) | 0,73 | Hoang, 2011 |
| GNPs (5 %) | 0,46 | Wang, 2016-a |
| fGNPs (5 %) | 0,50 | |

fGNPs: *nanoláminas de grafeno funcionalizadas*; fGrNPs: *nanoláminas de grafito funcionalizadas*.

4.2.3.3. DSC de los nanocomposites curados.

Los termogramas de la resina curada con distintos contenidos de ambos tipos de GNPs se muestran en la Figura 4.32. La temperatura de transición vítrea se detecta por un cambio pronunciado en la pendiente del termograma que se produce cuando el material cambia su capacidad calorífica al pasar del estado vítreo al elastomérico. Por otra parte, en algunas muestras se observa un pico



exotérmico residual que demuestra que el material no se encuentra completamente curado.

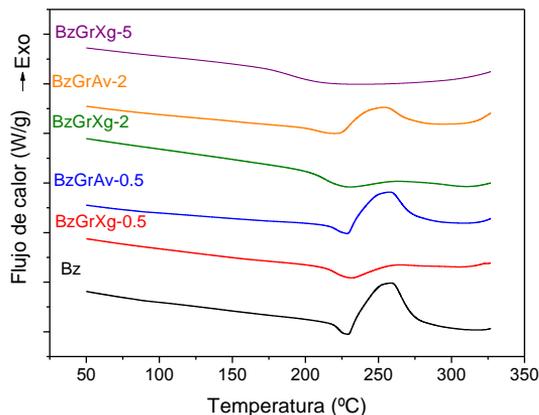


Figura 4.32. Termogramas DSC de la benzoxacina y los distintos nanocomposite curados.

Los valores de T_g , determinada como la temperatura a la mitad de la altura de la transición, la entalpía residual de curado, así como el grado de curado, calculado como el cociente entre la entalpía residual y la entalpía total de curado del material, se recogen en la Tabla 4.12. La adición de GNPs a la benzoxacina provoca una disminución de su T_g , más acusada en el caso de los nanocomposites fabricados con las nanopartículas GrAv. Esta disminución en la temperatura de transición vítrea está relacionada con una baja calidad en la dispersión así como una débil interacción entre las nanopartículas de grafeno y la matriz polimérica [Monti, 2013; Liao, 2014]. El hecho de que esta reducción en la T_g sea menos acusada en los nanocomposites que contienen las partículas de tipo GrXg puede deberse a que presentan mayor número de grupos funcionales oxigenados en su superficie (tal y como se ha observado en los ensayos de TGA y FTIR de las GNPs) que favorecen la interacción con la benzoxacina.

El grado de curado, al contrario de lo que sucede con la T_g , aumenta cuando se añaden GNPs a la matriz polimérica. En particular, las muestras que contienen GrXg prácticamente alcanzan un curado completo. Un mayor grado de curado supone un mayor entrecruzamiento de cadenas; sin embargo, el hecho de que la T_g sea más baja en los nanocomposites que en la resina neta implica que en éstos se forma una red polimérica más imperfecta

Tabla 4.12. Temperatura de transición vítrea, entalpía residual de curado y grado de curado para la benzoxacina y los nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | T_g (°C) | ΔH_{res} (J/g) | α (%) |
|----------------|------------|------------------------|--------------|
| Bz | 220,3 | 40,3 | 91 |
| BzGrXg-0.5 | 220,1 | 9,0 | 98 |
| BzGrAv-0.5 | 218,7 | 31,2 | 93 |
| BzGrXg-2 | 213,2 | 6,2 | 99 |
| BzGrAv-2 | 207,4 | 18,6 | 96 |
| BzGrXg-5 | 192,3 | - | 100 |

4.2.3.4. DMA de los nanocomposites.

Los ensayos de DMA de la benzoxacina y los materiales nanorreforzados con GNPs tipo GrXg y GrAv (Figura 4.33 y Tabla 4.13) han permitido obtener la variación del módulo de almacenamiento (E') en estado vítreo (50 °C) y en estado elastomérico (260 °C), así como la temperatura a la que se produce la transición α (máximo de $\tan\delta$), que está asociada a la temperatura de transición vítrea.

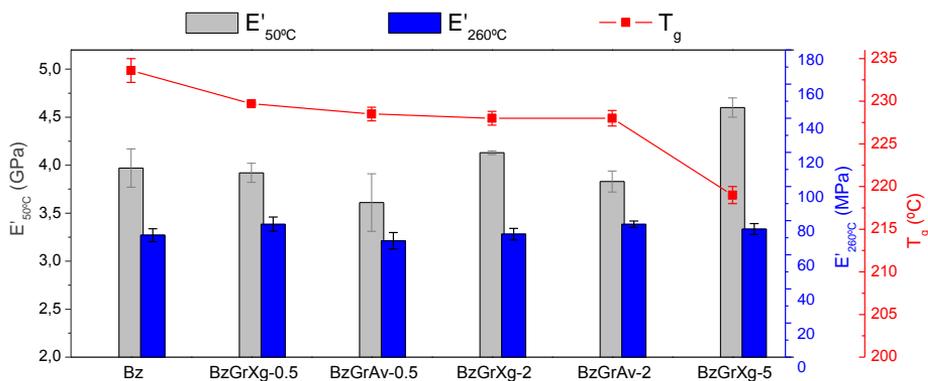


Figura 4.33. Variación del módulo de almacenamiento y temperatura de transición α de la benzoxacina y los nanocomposites fabricados.

Tabla 4.13. Valores de temperatura de transición vítrea, módulo en estado vítreo y en estado elastomérico para todas las muestras.

| <i>Muestra</i> | T_g (°C) | ΔT_g (°C) | $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ (GPa) | $\Delta E'_{50^{\circ}\text{C}}$ (%) | $E'_{260^{\circ}\text{C}}$ (MPa) | $\Delta E'_{260^{\circ}\text{C}}$ (%) |
|----------------|---------------|----------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| Bz | 233,6 | - | 4,0 | - | 71,5 | - |
| BzGrXg-0.5 | 229,7 | -3,9 | 3,9 | -2,5 | 77,9 | 9,0 |
| BzGrAv-0.5 | 228,5 | -5,1 | 3,6 | -10,0 | 68,2 | -4,2 |
| BzGrXg-2 | 228,0 | -5,6 | 4,1 | 2,5 | 72,1 | 0,8 |
| BzGrAv-2 | 228,0 | -5,6 | 3,8 | -5,0 | 64,8 | -9,4 |
| BzGrXg-5 | 219,0 | -14,6 | 4,6 | 15,0 | 75,1 | 5,0 |

En los nanocompuestos reforzados con GrXg el módulo de almacenamiento en estado vítreo ($E'_{50^{\circ}\text{C}}$) se mantiene prácticamente constante cuando la cantidad de nanorrefuerzo es igual o inferior al 2 %; mientras que al añadir un 5 % de estas nanopartículas la rigidez aumenta un 15 % respecto a la

resina neta. Sin embargo, cuando se emplean nanopartículas del tipo GrAv se produce una ligera disminución de E' a 50 °C.

El módulo de almacenamiento en estado elastomérico ($E'_{260\text{ °C}}$) está relacionado con el peso molecular de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento mediante la siguiente expresión [Schlesing, 2004]:

$$E'_{260\text{ °C}} = \frac{3 \cdot d \cdot R \cdot T}{M_x} \quad (4.14)$$

donde M_x es el peso molecular del segmento de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento de la red, d es la densidad del polímero, R la constante de los gases ideales y T la temperatura. Cuanto mayor es el valor de $E'_{260\text{ °C}}$, menor es el de M_x , lo que significa que la red polimérica está más entrecruzada. En general, la adición de nanopartículas GrAv produce una ligera disminución de $E'_{260\text{ °C}}$, mientras que en las muestras que contienen las partículas GrXg, se observan un leve incremento en esta propiedad, lo que indica que la red polimérica está más entrecruzada en los nanocomposites fabricados con este nanorrefuerzo. Este hecho, confirma lo que ya se había observado en los ensayos de DSC donde el grado de curado de las muestras con partículas GrXg era superior al de las que contienen GrAv. Además, un mayor módulo en estado elastomérico está también relacionado con una mejor interacción entre las nanopartículas de grafeno y las cadenas de polímero [Starkova, 2013-a]. De acuerdo con esto, el aumento en $E'_{260\text{ °C}}$ en los nanocomposites que contienen partículas GrXg puede ser debido a la mayor presencia de funcionalidades oxigenadas en su estructura que favorecen la interacción con los grupos funcionales presentes en la benzoxacina.

La temperatura de relajación α experimenta un ligero descenso en todos los nanocomposites respecto a la benzoxacina neta, más marcado cuanto mayor es el porcentaje de GNPs en la matriz. Para la muestra con un 0,5 % de GrAv



este descenso es más notable que para la que contiene la misma cantidad de nanopartículas GrXg; sin embargo, esta diferencia no se aprecia en los nanocomposites con un 2 % de GNPs, ya que independientemente del tipo de nanopartículas empleado, la temperatura de transición vítrea disminuye 5,6 °C. En general, la T_g determinada por DSC es similar a la que se obtiene por DMA como el máximo del módulo de pérdidas, que siempre es inferior a la temperatura del máximo del $\tan\delta$. Esto justifica la diferencia en los valores de T_g obtenidos por ambas técnicas. No obstante, es importante señalar que, aunque los valores de T_g son distintos, se puede observar que las tendencias son las mismas. Como se ha comentado anteriormente, entre las posibles causas que expliquen este descenso de la T_g , radica la debilidad en la 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 [Wajid, 2013] y, por tanto, la temperatura de transición vítrea aumentaría. No obstante, existen más factores que pueden provocar una disminución de la T_g como son, por ejemplo, la presencia de aglomerados o la orientación y tamaño de las GNPs [Wei, 2015; Wang, 2015].

En la bibliografía se han reportado efectos contrarios sobre la T_g de la benzoxacina cuando a ésta se le añade distintos nanorrefuerzos carbonosos. Así, por ejemplo, Revathi y col. consiguieron aumentar 30 °C la temperatura de transición vítrea de la benzoxacina mediante la adición de un 1% en peso de óxido de grafeno funcionalizado [Revathi, 2016]. Este incremento fue atribuido a una buena dispersión del GO, así como a la eficiente interacción entre este nanorrefuerzo y la matriz que provoca una restricción en la movilidad de los segmentos poliméricos.

El GO fue también el refuerzo empleado por Arza y col. en la fabricación de nanocomposites basados en benzoxacina, y lo que detectaron fue un aumento de 15 °C en la temperatura de transición vítrea cuando se añadía un 1,5 % en peso

[Arza, 2014]. Sin embargo, también se han encontrado estudios en los que la adición de un nanorrefuerzo a la benzoxacina tiene justamente el efecto contrario. Este es el caso de Zeng y col. que observaron una disminución de 7 °C en la T_g en nanocomposites de óxido de grafeno (0,5 % en peso) con benzoxacina [Zeng, 2013]. De la misma forma, la adición de porcentajes superiores al 0,5 % en peso de MWCNT a la benzoxacina provoca una disminución de la temperatura de transición vítrea, más acusada cuanto mayor es la cantidad de nanorrefuerzo [Zúñiga, 2014].

4.2.3.5. Caracterización mecánica a tracción

Aunque el objetivo de la adición de GNPs a la benzoxacina es conseguir aumentar la conductividad térmica y eléctrica de la misma para su posterior empleo como matriz de materiales multiescalares, es importante comprobar que no se produce una merma en las propiedades mecánicas de los nanocomposites, tomando como referencia las del material sin modificar. Para ello, se realizaron ensayos normalizados de tracción de todos los materiales nanocompuestos, excepto la muestra con un 5 % de GrXg cuya viscosidad resultó tan elevada que no fue posible obtener probetas para este ensayo. En la Figura 4.34 se muestra una curva carga-deformación representativa de cada uno de los materiales ensayados. Todas ellas son bastante similares y presentan la forma típica de un material frágil como son las resinas fenólicas. Hasta que se alcanza la carga de rotura, su comportamiento es elástico lineal y, por tanto, cumplen la Ley de Hook.

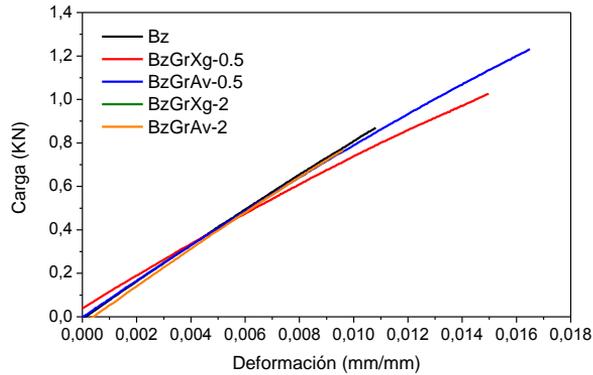


Figura 4.34. Curvas carga –deformación para la benzoxacina y los nanocomposites.

Los valores medios y la desviación estándar de todas las propiedades obtenidas en el ensayo de tracción se encuentran recogidos en la Figura 4.35 y la Tabla 4.14. El módulo de Young (E_T) se mantiene prácticamente constante en las muestras con un 0,5 % de GNPs y aumenta ligeramente de $4,53 \pm 0,15$ GPa para la benzoxacina sin modificar a $4,62 \pm 0,06$ y $4,75 \pm 0,08$ para los nanocomposites con un 2 % en peso de nanopartículas tipo GrXg y GrAv respectivamente. De la misma forma, la presencia de un 0,5 % de ambos tipos de GNPs produce el mayor incremento en la resistencia (σ_T) (aproximadamente un 40 %), que va acompañado de un aumento en la deformación a rotura. Sin embargo, en el nanocomposite con un 2 % de GrXg, se produce un incremento de la resistencia del 23 %, mientras que la misma cantidad de GrAv tiene justamente el efecto contrario, es decir, disminuye la resistencia a tracción y también la deformación a rotura.

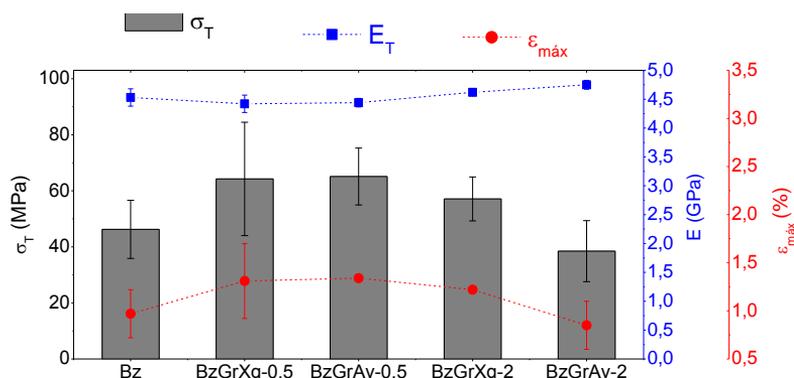


Figura 4.35. Propiedades mecánicas a tracción de la benzoxacina y los nanocomposites reforzados con GNPs.

Tabla 4.14. Resultados de las propiedades a tracción de la benzoxacina y sus nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>E_T (GPa)</i> | <i>σ_T (MPa)</i> | <i>ε_{máx} (%)</i> |
|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Bz | 4,53 ± 0,15 | 46,3 ± 10,4 | 0,97 ± 0,25 |
| BzGrXg-0.5 | 4,42 ± 0,15 | 64,2 ± 20,2 | 1,31 ± 0,39 |
| BzGrAv-0.5 | 4,45 ± 0,07 | 65,1 ± 10,2 | 1,34 ± 0,17 |
| BzGrXg-2 | 4,62 ± 0,06 | 57,1 ± 7,8 | 1,22 ± 0,11 |
| BzGrAv-2 | 4,75 ± 0,08 | 38,5 ± 10,9 | 0,85 ± 0,25 |

Los resultados obtenidos se pueden explicar mejor analizando las superficies de fractura obtenidas. En la Figura 4.36 se muestran diferentes micrografías de las zonas de iniciación del fallo (señaladas con círculos) y de propagación de la grieta. En ellas se puede observar que la resina sin refuerzo (micrografías a y b) presenta una superficie típica de una fractura frágil, con una zona de iniciación lisa y una zona de propagación en la que se observan líneas de microfibrilación orientadas de forma radial desde el origen del fallo y que



contienen unas marcas que indican la dirección de propagación de la grieta (señaladas con flechas en micrografía b)

El nanocomposites con un 0,5 % en peso de nanopartículas de grafeno tipo GrXg (micrografías c y d), presenta una superficie de fractura considerablemente diferente. La superficie lisa característica de la zona de iniciación es más pequeña que para la resina sin modificar, lo que está relacionado con una menor fragilidad de la muestra. Además, no se perciben las líneas de microfrilación en la zona de propagación de la grieta, sino que la superficie es mucho más rugosa, indicando que es necesario un mayor consumo energético para producir el fallo. Cuando esta superficie se observa a mayores aumentos, se puede apreciar que la intercara entre la matriz y las nanopartículas es bastante buena a juzgar por la perfecta continuidad entre una y otra (señalada en micrografía d). Para la muestra con un 0,5 % de partículas GrAv, la situación es bastante semejante. La superficie lisa de la zona de iniciación del fallo es aún menor (micrografía e) que para la muestra que contiene el nanorrefuerzo GrXg, y la zona de propagación de la grieta más abrupta. Este hecho está de acuerdo con el mayor valor de resistencia obtenido en los ensayos de tracción para esta muestra. En la micrografía f se aprecia que el polímero cubre de forma íntima la nanopartícula de grafeno, sin que exista discontinuidad en la intercara matriz-refuerzo. En el caso de los dos nanocomposites parece que los puntos débiles que actúan como concentradores de tensiones son los propios agregados de nanopartículas de grafeno, ya que la unión entre ellas es por fuerzas de Van der Waals, de tal forma que tienden a despegarse o abrirse cuando se someten a una carga.

Respecto a las muestras que contienen un 2 % de GNPs, en el nanocomposite con partículas tipo GrXg, la iniciación del fallo se produce en el centro de la probeta debido a la presencia de alguna heterogeneidad o impureza que presenta un marcado comportamiento plástico (micrografía g). Sin embargo, en las zonas que rodean esta heterogeneidad, la superficie de fractura tiene una apariencia más rugosa como consecuencia del refuerzo que ejercen las nanoláminas de grafeno, que parecen estar distribuidas uniformemente. De manera análoga, en el caso del nanocompuesto con un 2 % de GrAv, el aspecto de la superficie de fractura es también rugoso, pero a diferencia del caso anterior, la distribución es más heterogénea y se observa la existencia de algún aglomerado (micrografía i). En ambos nanocomposites, existen microgrietas que contienen pequeños agregados de nanopartículas de grafeno perpendiculares a la superficie de fractura, parte de las cuales han sido arrancadas en el propio proceso de fractura (micrografías h y j). Además, también se puede observar que estas nanoláminas de grafeno no han ejercido ninguna resistencia al avance de la grieta, teniendo en cuenta la continuidad en el plano de fractura. Por último, a pesar de que estas muestras no presentan una mala intercara entre la benzoxacina y las GNPs, y que los puntos más débiles son las propios agregados de nanoláminas que tienden a despegarse o abrirse; sin embargo, parece que en la muestra que contiene el 2 % de GrAv está más favorecida la propagación de la grieta en la por la intercara, lo que justificaría el menor valor de resistencia mecánica de esta muestra.

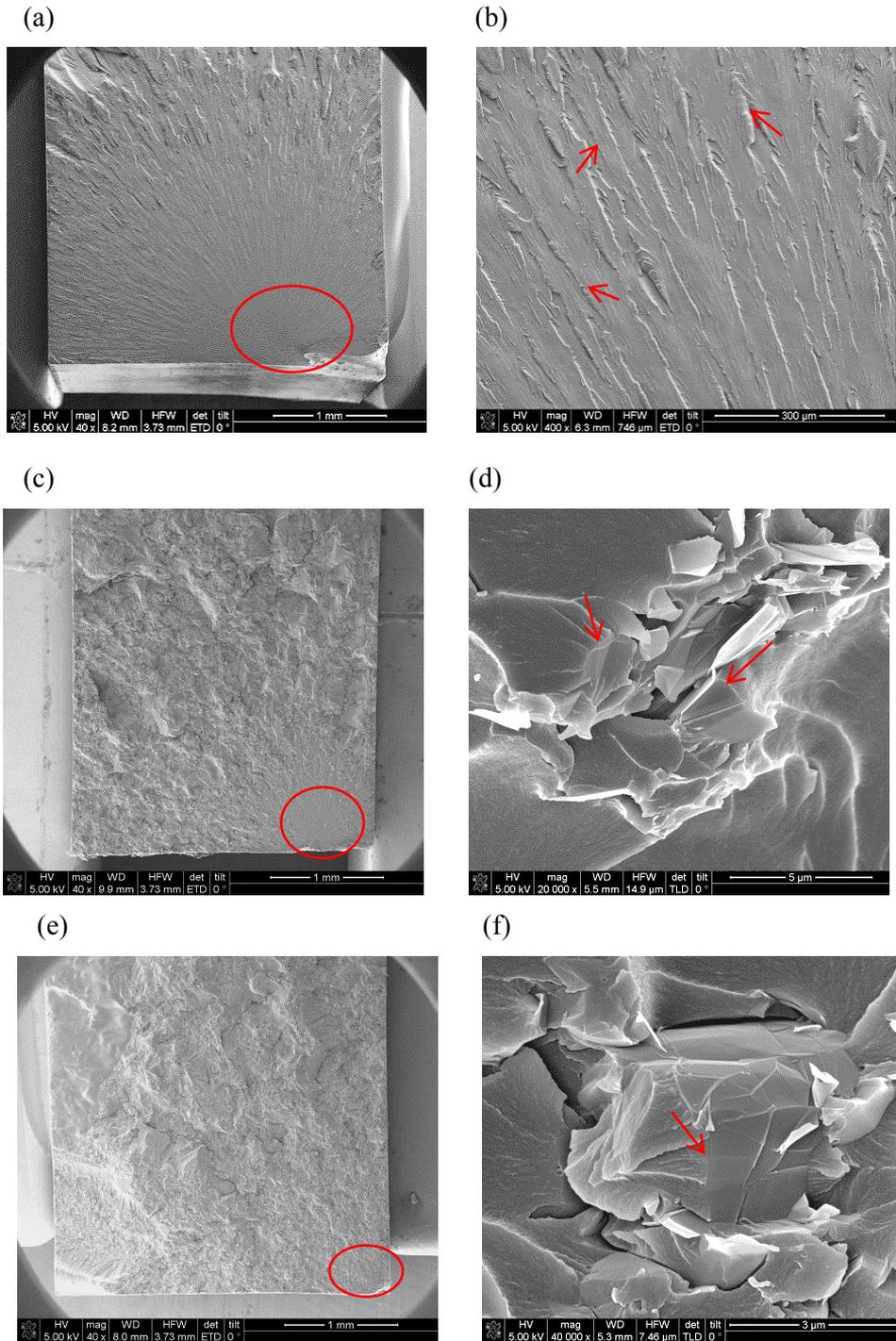


Figura 4.36. Superficies de fractura de las distintas muestras: (a,b) Bz, (c,d) BzGrXg-0.5, (e,f) BzGrAv-0.5, (g,h) BzGrXg-2 y (i,j) BzGrAv-2.

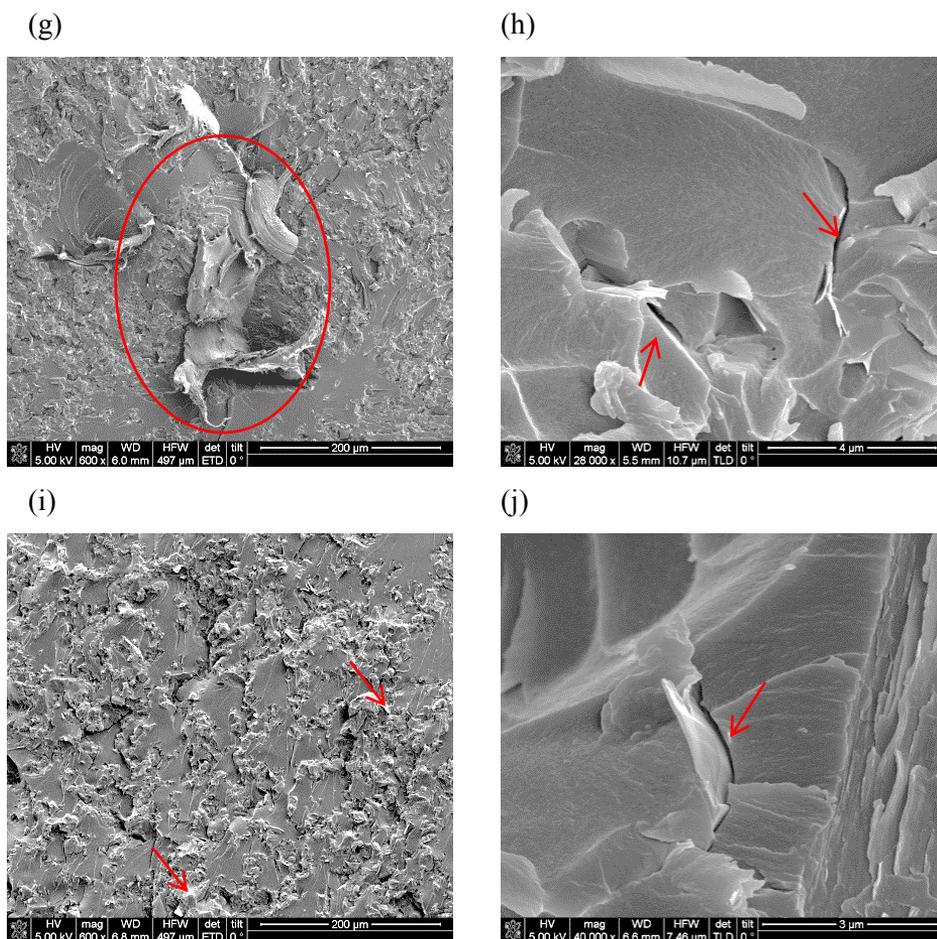


Figura 4.36 (continuación). Superficies de fractura de las distintas muestras: (a,b) Bz, (c,d) BzGrXg-0.5, (e,f) BzGrAv-0.5, (g,h) BzGrXg-2 y (i,j) BzGrAv-2.

4.2.3.6. Efecto de la adición de GNPs en la degradación térmica.

La estabilidad térmica de los materiales poliméricos es una propiedad muy importante, ya que a menudo es el factor limitante tanto en su procesado como en su aplicación. Con objeto de poder evaluar el efecto de la adición de GNPs en la estabilidad térmica de la benzoxacina, se realizaron ensayos de TGA en atmósfera inerte. La temperatura de degradación (T_d) de todas las muestras ha



sido calculada como el onset de las curvas de TGA (Figura 4.37). Además, se ha determinado la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de degradación ($T_{máx}$) y también el porcentaje de residuo carbonoso a 800 °C (Tabla 4.15). La temperatura de degradación aumenta ligeramente con la adición de GNPs, excepto para BzGrAv-2. De la misma forma, en todos los nanocomposites se produce un incremento de $T_{máx}$, que aumenta casi 35 °C, respecto a la benzoxacina neta, cuando se añade un 2 % de GrXg. El residuo carbonoso se mantiene prácticamente invariable, salvo en los nanocomposites con el 2% de GrAv y 5 % de GrXg que aumenta un 3 y un 3,5 % respectivamente. Los resultados obtenidos parecen indicar que la adición de pequeñas cantidades de GNPs realiza la estabilidad térmica de la benzoxacina, aumentando su temperatura de degradación. Este aumento puede ser atribuido al llamado “*tortuous path effect*”, que está basado en el efecto barrera que ejercen las nanoláminas de grafeno, de tal forma que limitan la entrada de oxígeno y retrasan la eliminación de los productos volátiles resultantes de la descomposición, así como también la formación del residuo carbonoso [Zhou, 2016; Achaby, 2013]. Este mismo efecto se ve favorecido cuando se añaden grandes cantidades de nanoláminas de grafeno a la benzoxacina. Así, por ejemplo, en la literatura se ha encontrado que la T_d de la resina aumenta 26 °C al añadir un 60 % en peso de GNPs, lo que supone aproximadamente un 8 % respecto a la benzoxacina sin reforzar [Plengudomkit, 2016].

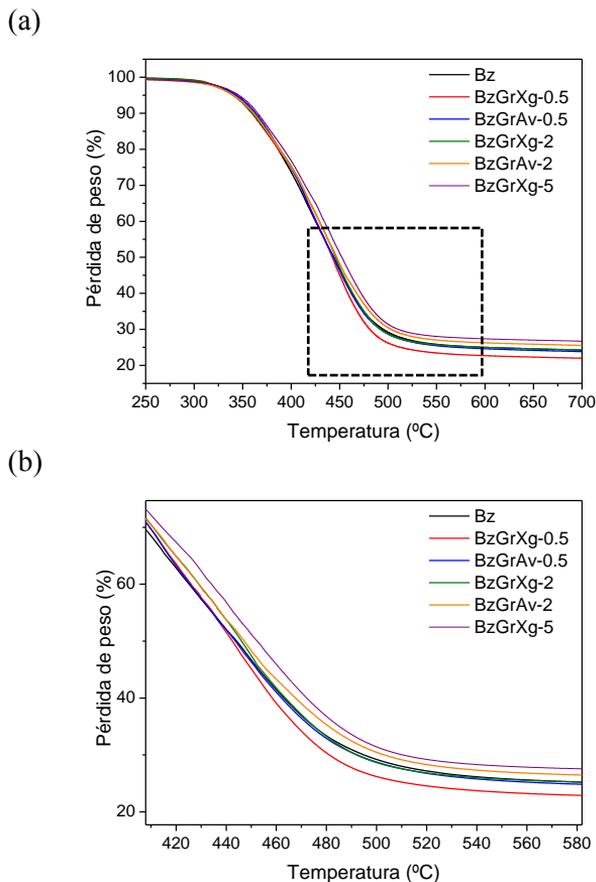


Figura 4.37. Curvas de TGA para (a) la benzoxacina y los distintos nanocomposites y (b) ampliación del área señalada.

Por otra parte, Alhassan y col. comprobaron que la adición de óxido de grafeno (1, 3 y 5 % en peso) a la benzoxacina no tenía ningún efecto apreciable ni en la temperatura de degradación de la matriz polimérica (calculada como la temperatura a la que tiene lugar el 5 % de pérdida de masa), ni en el porcentaje final de residuo carbonoso [Alhassan, 2013]. Sin embargo, Zeng y col. obtuvieron un aumento de T_d y, especialmente, del residuo carbonoso cuando a la benzoxacina se le añade un 1 % en peso de GO [Zeng, 2013]. La discrepancia entre los resultados de estos dos trabajos podría ser debida al empleo de



diferentes métodos de fabricación de los nanocomposites, que inducen distintos grados de exfoliación de las nanoláminas de GO. Como es de esperar, la exfoliación de las GNPs conlleva un importante aumento del área superficial específica de las mismas, aumentando su eficiencia en la formación de los “caminos tortuosos” [Prolongo, 2013-b].

Tabla 4.15. Resultados de los ensayos de TGA en atmósfera inerte para la benzoxacina y los nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>T_d (°C)</i> | <i>T_{máx} (°C)</i> | <i>Residuo (%)</i> |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Bz | 353 ± 6 | 413 ± 1 | 23.1 ± 0.5 |
| BzGrXg-0.5 | 359 ± 5 | 444 ± 9 | 22.3 ± 1.0 |
| BzGrAv-0.5 | 365 ± 1 | 414 ± 1 | 23.4 ± 0.5 |
| BzGrXg-2 | 354 ± 4 | 448 ± 1 | 23.8 ± 0.3 |
| BzGrAv-2 | 351 ± 6 | 436 ± 4 | 26.0 ± 1.4 |
| BzGrXg-5 | 358 ± 4 | 433 ± 8 | 26.6 ± 3.1 |

4.2.3.7. Envejecimiento hidrotérmico de los materiales nanocompuestos.

La exposición a ambientes húmedos de distintos tipos de resinas afecta severamente a su durabilidad, siendo éste uno de los factores limitantes en su aplicación. La absorción de humedad induce tanto cambios reversibles como no reversibles en el material y, por tanto, en sus propiedades. Algunos efectos del envejecimiento hidrotérmico, como son el ablandamiento de la matriz polimérica o su plastificación, pueden ser reversibles en la fase inicial del envejecimiento, cuando el agua absorbida se elimina y no se produce ninguna reacción química [Pochiraju, 2012]. Sin embargo, una exposición prolongada a ambientes húmedos causa una alteración irreversible en sus propiedades. Entre los

diferentes mecanismos que pueden afectar a la durabilidad durante el proceso de envejecimiento hidrotérmico se encuentran: (a) reticulación adicional de las cadenas poliméricas debido a un curado residual, (b) enlaces secundarios entre las cadenas de polímero y las moléculas de agua, (c) hinchamiento del material, (d) micro-agrietamiento, (e) lixiviación de segmentos poliméricos de bajo peso molecular (degradación), (f) plastificación y (g) relajación del polímero [Wang, 2016-b].

Para explicar el mecanismo de absorción de agua en polímeros existen diferentes enfoques. Vrentas sugirió un modelo que divide el volumen del polímero en tres partes [Vrentas, 2003]: (1) volumen ocupado, que es el volumen de material sin ningún volumen libre, (2) volumen libre intersticial, formado por el volumen generado por la vibración de los enlaces del polímero, y (3) volumen libre que proviene del volumen de relajación y el volumen de plastificación debido al calentamiento y enfriamiento, siendo este último el único en el que agua puede penetrar. Starkova y col. proponen que el mecanismo de absorción de agua está relacionado tanto con el volumen libre característico, como con la afinidad entre el polímero y las moléculas de agua, también conocida con hidrofiliidad. Esta última viene determinada por la existencia de interacciones específicas como son, por ejemplo, los enlaces por puentes de hidrógeno, entre las moléculas de agua y los grupos polares presentes en el polímero [Starkova, 2013-b]. La difusión de agua está principalmente relacionada con el volumen libre del polímero, mientras que la cantidad total de agua absorbida en condiciones de equilibrio está determinada por ambos factores, tanto el volumen libre disponible como el número de enlaces de hidrógeno entre el polímero y las moléculas de agua. Zhou y Lucas estudiaron el efecto del envejecimiento hidrotérmico en resinas epoxi y establecieron que existen, al menos, dos tipos de agua enlazada [Zhou, 1999-a]: tipo I, que son moléculas de agua retenidas que se eliminan fácilmente por desorción térmica a baja temperatura, y tipo II, que son moléculas de agua considerablemente más difíciles de eliminar por desorción



térmica, requiriendo temperaturas más elevadas. La energía de activación de estos dos tipos de agua enlazada es del orden de la energía de los puentes de hidrógeno, lo que indica que las moléculas de agua se unen a la estructura de la resina epoxi mediante este tipo de enlaces.

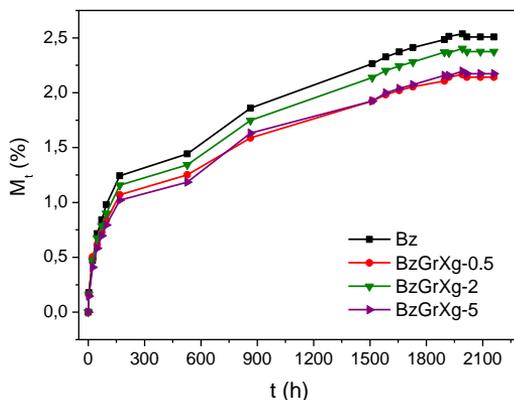
4.2.3.7.1. Absorción de agua.

La cantidad de agua absorbida por la resina benzoxacina sin reforzar y los nanocomposites con diferentes contenidos de nanopartículas tipo GrXg y GrAv se ha determinado empleando la siguiente expresión:

$$M_t(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (4.15)$$

donde M_t es el porcentaje de agua absorbida en un tiempo t , W_t es la masa de muestra en el tiempo t y W_0 es la masa inicial de la muestra. La Figura 4.38 muestra las curvas de absorción de agua en función del tiempo de envejecimiento de todas las muestras. La máxima cantidad de agua absorbida por cada material una vez alcanzada la saturación (M_s) varía en función del tipo y contenido de nanorrefuerzo (Tabla 4.16). La resina sin modificar absorbe un 2,51 % en peso de agua. Este valor es ligeramente superior al obtenido por Ishida y Allen para la benzoxacina basada en bisfenol-A y anilina (1.9 %) [Ishida 2001]. En el caso de resinas epoxídicas, éstas pueden absorber hasta un 12 %, dependiendo del endurecedor utilizado y el grado de entrecruzamiento alcanzado. Con cualquiera de los contenidos y tipos de nanopartículas de grafeno empleadas, el contenido de agua de saturación disminuye, si bien esta reducción es mayor para los nanocomposites que contienen nanopartículas GrXg. Los valores más bajos se obtienen cuando a la benzoxacina se le añade un 0,5 % en de peso de GrXg.

(a)



(b)

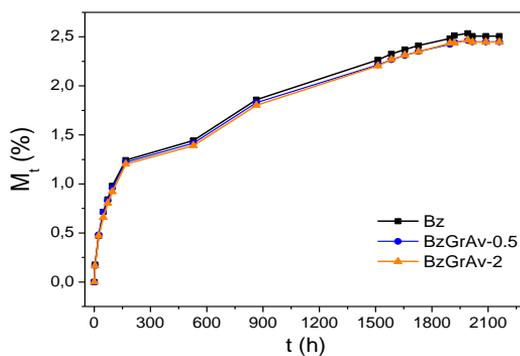


Figura 4.38. Água absorvida por a resina benzoxacina e los nanocompositos con partículas tipo (a) GrXg y (b) GrAv.

Como se puede apreciar en la Figura 4.38, las curvas de absorción de agua presentan dos partes bien diferenciadas. En la primera, la ganancia de masa se produce muy rápidamente, y luego este aumento se ralentiza hasta que las muestras alcanzan la saturación. El proceso de difusión en polímeros amorfos se puede clasificar en tres tipos [Alfrey, 1996]: (1) Caso I en el que la difusión se lleva a cabo según la ley de Fick; (2) Caso II y (3) Difusión no-Fickiana o anómala, dependiendo de si la velocidad de difusión es mucho más lenta, mucho más rápida o comparable a la velocidad de los procesos de relajación, respectivamente. Con la finalidad de comprobar si el tramo inicial de las curvas



de absorción de agua está controlado por la difusión, se puede emplear la siguiente ecuación:

$$\frac{M_t}{M_s} = k \cdot t^\alpha \quad (4.16)$$

donde M_s es la cantidad de agua absorbida en condiciones de saturación y, k y α son parámetros del sistema. Para el caso en el que la difusión obedece la ley de Fick, α es igual 0,5, mientras que para el caso II, α es mayor o igual a 1 y para procesos de difusión anómalos, este parámetro está comprendido entre 0,5 y 1 [Nogueira, 2001]. La Figura 4.39 muestra los valores experimentales (símbolos) juntos con los valores teóricos (líneas) obtenidos aplicando la ecuación 4.16 para $\alpha = 0,5$. En todos los casos el ajuste es bueno (valores de R^2 superiores a 0,99), lo que indica un comportamiento Fickiano, de tal forma que los coeficientes de difusión se pueden obtener a partir de la segunda ley de Fick. Crank propuso una simplificación de esta ley que se puede aplicar en la primera fase del proceso de absorción, es decir, cuando $M_t/M_s < 0,6$ [Crank, 1994]:

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (4.17)$$

donde D es el coeficiente de difusión y h el espesor de la muestra.

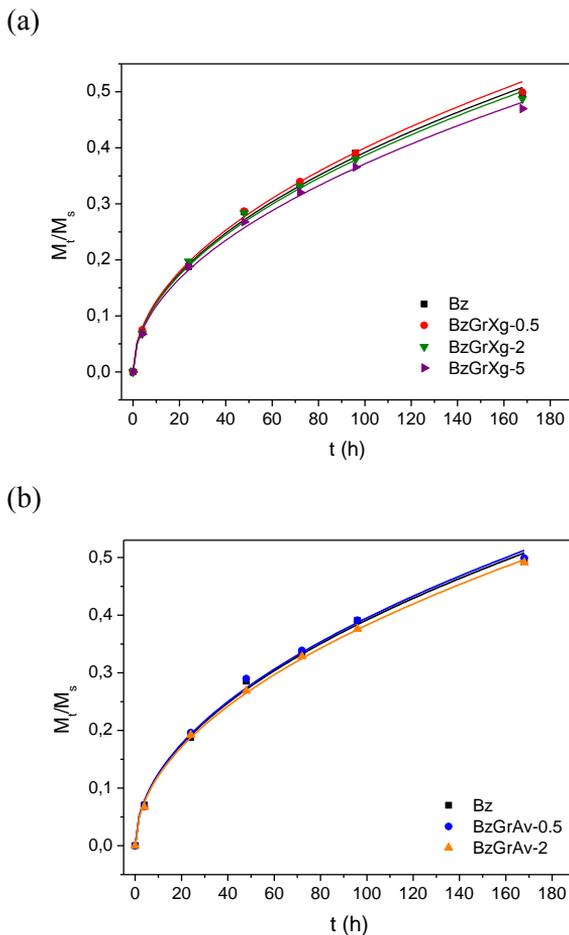


Figura 4.39. Ajuste de las curvas a la ecuación 4.16 para los nanocomposites de benzoxacina con nanopartículas tipo (a) GrXg y (b) GrAv.

Los valores del coeficiente de difusión calculados empleando la ecuación 4.17 se encuentran recogidos en la Tabla 4.16. A la vista de los resultados, se puede afirmar que D para la benzoxacina disminuye del orden de un 5-13 % cuando se añaden ambos tipos de nanopartículas de grafeno, excepto para un 0,5 % en peso de ambos nanorrefuerzos. En este caso el coeficiente de difusión se mantiene prácticamente constante (para GrAv) o aumenta ligeramente (GrXg). Esto indica que, a partir de cierto contenido de GNPs ($\geq 2\%$ en peso) en la matriz



polimérica, se reduce no sólo la máxima cantidad de agua que puede absorber la resina, sino también la velocidad a la que difunden las moléculas de agua en el interior de la misma. Este comportamiento puede asociarse a que las GNPs ocupan parte del volumen libre de la resina, reduciendo el espacio disponible para que puedan introducirse moléculas de agua. Además, la presencia de nanorrefuerzos obstaculiza el avance del agua, obligando a las moléculas a desviarse y dando lugar a caminos tortuosos con mayor recorrido [Gude, 2011]. Por otra parte, la calidad de la unión interfacial entre nanorrefuerzo y polímero también puede afectar a la naturaleza del agua absorbida por distintas vías y, como consecuencia, la difusividad en los materiales nanocompuestos puede aumentar o disminuir. En el caso de que exista una débil interacción matriz-nanorrefuerzo, la presencia de inclusiones en el nanocomposite promueve la creación de microporos en la región de la interfase entre la matriz polimérica, favoreciendo la migración de las moléculas de agua a estas zonas. Sin embargo, cuando existe una fuerte interacción, las GNPs, que se caracterizan por una elevada área superficial específica, restringen el movimiento de las cadenas poliméricas en los alrededores de las mismas, retardando la relajación de las cadenas poliméricas y, reduciendo así la difusión de las moléculas de agua [Starkova, 2013-a].

Por otra parte, es importante señalar que los valores de los coeficientes de difusión más altos no están relacionados con una mayor cantidad de agua absorbida, ya que el nanocomposite con un 0,5 % de nanopartículas tipo GrXg presenta el mayor coeficiente de difusión y, sin embargo, es el que menos agua absorbe.

Tabla 4.16. Cantidad de agua absorbida en condiciones de saturación y coeficiente de difusión para la benzoxacina y los distintos nanocomposites.

| <i>Muestra</i> | <i>W_s (%)</i> | <i>D (cm²/s)</i> |
|----------------|--------------------------|-----------------------------|
| Bz | 2,51 | 1,52·10 ⁻⁸ |
| BzGrXg-0.5 | 2,14 | 1,55·10 ⁻⁸ |
| BzGrAv-0.5 | 2,45 | 1,53·10 ⁻⁸ |
| BzGrXg-2 | 2,37 | 1,45·10 ⁻⁸ |
| BzGrAv-2 | 2,45 | 1,39·10 ⁻⁸ |
| BzGrXg-5 | 2,17 | 1,33·10 ⁻⁸ |

4.2.3.7.2. DSC de los nanocomposites envejecidos hidrotérmicamente.

El agua absorbida por la resina tiene un efecto plastificante sobre la misma que provoca una disminución de su temperatura de transición vítrea. En este trabajo, como era de esperar, se ha observado que la tendencia general, tanto en la benzoxacina como en los distintos nanocomposites, es a una disminución de la T_g al aumentar el tiempo de envejecimiento y, por tanto, la cantidad de agua absorbida (Tabla 4.17). La temperatura de transición vítrea de la benzoxacina sin modificar disminuye 40 °C cuando se alcanzan las condiciones de saturación. No se ha observado ningún efecto sustancial en este parámetro con la adición de GNPs, ya que la caída que se produce en la T_g de los nanocomposites es muy similar a la que experimenta la resina, a excepción de la muestra que contiene un 5 % en peso de nanopartículas GrXg, cuya T_g disminuye 33 °C en saturación. Este hecho probablemente está asociado a que, en este nanocomposite, la absorción de agua es muy baja y, además, presenta el menor coeficiente de difusión.



Tabla 4.17. Temperatura de transición vítrea (°C) de la benzoxacina y sus nanocomposites en función del tiempo de envejecimiento.

| <i>Muestra</i> | <i>Tiempo de envejecimiento (días)</i> | | | | |
|----------------|--|----------|----------|-----------|-----------|
| | <i>0</i> | <i>3</i> | <i>8</i> | <i>55</i> | <i>88</i> |
| Bz | 211,3 | 198,4 | 192,9 | 174,0 | 171,1 |
| BzGrXg-0.5 | 210,0 | 204,6 | 178,3 | 176,9 | 170,6 |
| BzGrAv-0.5 | 207,0 | 188,5 | 172,0 | 169,6 | 172,1 |
| BzGrXg-2 | 208,5 | 183,1 | 176,5 | 174,3 | 168,6 |
| BzGrAv-2 | 211,4 | 184,2 | 176,6 | 173,4 | 169,6 |
| BzGrXg-5 | 195,8 | 189,8 | 179,6 | 165,6 | 162,8 |

De acuerdo con los estudios realizados por Zhou y Lucas, las moléculas de agua absorbidas por la resina difunden en la red polimérica y rompen los enlaces de Van der Waals y por puentes de hidrógeno entre cadenas. El efecto neto de esta rotura de enlaces es un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas que contribuye a la disminución de la T_g . A medida que la cantidad de agua absorbida aumenta, el número de enlaces que se rompen es mayor y, por tanto, la caída de la temperatura de transición vítrea más acusada [Zhou, 1999-b].

4.3. MATERIALES COMPUESTOS MULTIFUNCIONALES.

Una de las posibles vías para la obtención de materiales compuestos multifuncionales es el empleo de matrices poliméricas modificadas con nanorrefuerzos conductores.

Este capítulo tiene como objetivo la fabricación y caracterización de materiales multiescalares de fibra de carbono. Para ello, se empleó como matriz la benzoxacina dopada con nanopartículas de grafeno tipo GrXg, ya que con este nanorrefuerzo se obtienen las mejoras más significativas en la conductividad térmica y eléctrica de los materiales nanocompuestos. El límite de percolación eléctrica se alcanza con un 2 % en peso de estas nanopartículas; por lo tanto, éste será el mayor contenido a emplear la fabricación de los materiales compuestos de fibra de carbono.

4.3.1. Problemática en la fabricación de laminados con matriz nanorreforzada.

4.3.1.1. Limitación en la cantidad de resina disponible.

La resina empleada en este trabajo es una benzoxacina no comercial que había sido especialmente formulada para una compañía privada. Al inicio de este trabajo, *Henkel Corporation* suministró una pequeña cantidad de la misma (~5 kg), comprometiéndose a realizar nuevos envíos en el momento que fuese necesario. De acuerdo con esto, más adelante se solicitó una nueva entrega del material con objeto de poder completar este estudio con la fabricación de materiales multiescalares por distintas vías y con distintos porcentajes de



nanorrefuerzo. En ese momento, *Henkel Corporation* comunicó que la empresa en cuestión había dejado haber interés en esta resina y, por tanto, no iban a continuar su producción ni disponían de ningún stock de la misma. Como consecuencia de ello, sólo fue posible fabricar un panel de cada tipo por cada técnica de fabricación.

4.3.1.2. Problemas de filtrado

En los últimos años, la incorporación de nanopartículas a los materiales reforzados con fibra de carbono se ha propuesto como alternativa para la producción de materiales multifuncionales empleando técnicas de fabricación como, por ejemplo, la infusión de resina líquida o el moldeo por transferencia de resina. Sin embargo, la filtración de las partículas de nanorrefuerzo a medida que el frente de resina avanza a través de la preforma porosa de fibra de carbono, da lugar a una distribución no uniforme de las mismas en el laminado final, limitando la mejora en las propiedades del material multiescalar [Ware, 2007]. Además, el aumento de viscosidad de la resina causado por la incorporación del nanorrefuerzo, favorece también los problemas de impregnación y filtración, fomentando el taponamiento de los intersticios de la fibra de carbono a través de los cuales ha de circular la resina.

Durante el proceso de infusión, el nanorrefuerzo dentro de la resina seguirá tres caminos de flujo principales [Chen, 2010; Zhang, 2017]: (1) regiones entre las distintas capas de fibra de carbono; (2) áreas entre las mechas de los haces de fibras y (3) espacios dentro de las mechas, es decir, entre los distintos filamentos de fibra de carbono. Claramente, las regiones entre capas son los caminos de flujo más sencillos en el caso de tejidos de fibra de carbono, especialmente para aquellos nanorrefuerzos con elevada área lateral. Los problemas de filtración surgen cuando las nanopartículas de refuerzo quedan

atrapadas en las regiones entre mechas dentro de la preforma de fibra de carbono. En el proceso de infusión de resina dopada con nanorrefuerzos se producen dos tipos diferentes de mecanismos de filtración [Reia da Costa, 2012; Green, 2009]:

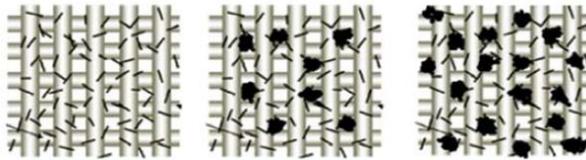
- “*Cake filtration*” tiene lugar cuando el tamaño de las nanopartículas es mayor que el tamaño de poro del tejido de fibra de carbono. Como consecuencia de esto, los nanorrefuerzos se depositan y forman una “torta de filtración” que se va construyendo a lo largo de la superficie porosa de la preforma de carbono. Dicho fenómeno se conoce también como filtración “microscópica”. Este mecanismo de filtración suele ser más habitual durante la impregnación de las mechas y habitualmente está relacionado con una baja calidad de la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica, que da lugar a agregados de tamaños superiores a la dimensión del poro entre mechas (Figura 4.40.a).
- “*Deep bed filtration*” es un mecanismo de filtrado alternativo a la filtración microscópica, que se caracteriza por la captura de partículas dimensionalmente más pequeñas que los canales de poro en las regiones intra e inter mechas. La continua captura de estas partículas puede conllevar la reducción de las dimensiones de los canales de flujo disponibles dando lugar a la formación de una filtración a nivel macroscópico (Figura 4.40.b).

Ambos mecanismos causan el taponamiento de los poros de la preforma de fibra de carbono, reduciendo la velocidad de progresión del frente de resina, lo que da lugar a procesos de infusión más largos y gradientes de concentración del nanorrefuerzo. El efecto de filtración ha sido reportado por otros autores cuando se lleva a cabo la fabricación de laminados de material compuesto nanoestructurados por RTM, especialmente para concentraciones de



nanorrefuerzo por encima del 1 % en peso [Sadeghian, 2006; Fan, 2004]. No obstante, el empleo de una resina de baja viscosidad, así como el uso de un medio de distribución de resina apropiado, reducen considerablemente el efecto negativo de este fenómeno [Bortz, 2011].

(a)



(b)



Figura 4.40. Representación esquemática de los mecanismos de filtración en materiales multiescalares fabricados mediante técnicas de infusión: (a) “*Cake filtration*” y (b) “*Deep bed filtration*”.

Por otra parte, cuando se añaden nanopartículas a la matriz polimérica, el proceso de fabricación por LRI puede requerir de ciertas modificaciones en la fase de desgasificación y en la temperatura de inyección, que suele ser más alta que la empleada en condiciones de procesado normal (matriz sin modificar), con el fin de compensar el aumento de viscosidad de la resina y evitar así problemas de impregnación.

En este trabajo, la benzoxacina neta y dopada con un 0,5 y 2 % en peso de las nanopartículas tipo GrXg se empleó para fabricar materiales multiescalares de fibra de carbono mediante LRI. Según estudios llevados a cabo en procesos de infusión de resina asistida por vacío (VARIM), el intervalo de viscosidad sugerido para llevar a cabo la infiltración es de 100-500 mPa.s [Brouwer, 2003; Jiménez-Suárez, 2013]. La temperatura de inyección recomendada por el fabricante de la benzoxacina es de 110 ± 10 °C. De acuerdo con los ensayos de reología realizados para la benzoxacina neta y los nanocomposites (Figura 4.25), la viscosidad a 100 °C de la resina sin modificar es de 73 mPa.s. Cuando se añade un 0,5 % en peso de nanopartículas de grafeno tipo GrXg, este valor aumenta hasta 111 mPa.s, y este incremento es exponencial cuando el porcentaje de GNPs alcanza el 2 % (657 mPa.s). Teniendo en cuenta que los valores de viscosidad se encuentran muy próximos a los sugeridos para procesos de inyección de resina y que, en el caso del nanocomposite con el 2 % en peso de GrXg, un aumento de temperatura no conlleva una disminución de la viscosidad, se decidió llevar a cabo la inyección de la resina a 100 °C para todos los materiales fabricados por LRI.

A la hora de procesar materiales compuestos con refuerzo multiescalar es necesario conocer no sólo la viscosidad de la resina dopada con las nanopartículas de grafeno, sino también el tiempo de gelificación, ya que este tiempo constituirá la ventana de procesamiento del material compuesto. Los tiempos de gelificación de la benzoxacina y de todos los nanocomposites han sido determinados anteriormente. Se pudo observar que el tiempo de gelificación aumenta considerablemente a medida que la temperatura disminuye. Así, por ejemplo, a 170 °C los tiempos de gelificación de la benzoxacina y los nanocomposites se sitúan en torno a los 60 minutos. Este comportamiento es positivo puesto que permite infiltrar a temperaturas de 100 °C sin inconvenientes, ya que el tiempo de gelificación es lo suficientemente elevado.



Para evaluar los posibles fenómenos de filtración durante el procesado por LRI, se analizaron ciertas propiedades de estos materiales, que tiene una mayor dependencia de la presencia de nanorrefuerzo (conductividad térmica, eléctrica e ILSS), a diferentes distancias a lo largo de la dirección de flujo. La Figura 4.41 muestra un esquema de las distintas zonas de las que se han extraído probetas.

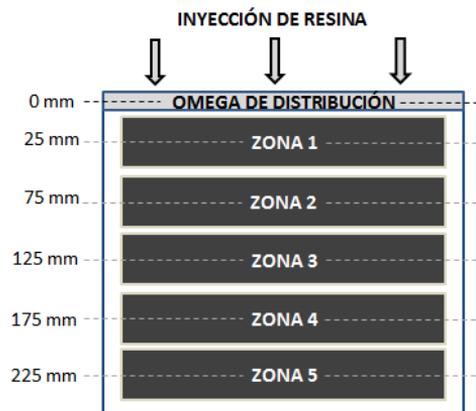


Figura 4.41. Esquema de los paneles fabricados por LRI, indicando las zonas de donde se han seleccionado algunas muestras para el estudio del fenómeno de filtración.

En la fabricación del laminado con un 2 % de GrXg (LRI-Xg-2) los problemas de filtración se hicieron evidentes en el desmoldeo del panel, ya que, como se puede apreciar en la Figura 4.42.a, la resina no impregnó todas las capas de la preforma de carbono y una gran área del laminado quedó completamente seca. En dicha imagen está representada la parte superior del panel, es decir, la zona en contacto con la cara bolsa. La malla de distribución se situó en la parte inferior de la preforma de carbono, de manera que el frente de resina avanza en la dirección longitudinal y a lo largo del espesor del laminado tal y como se muestra en la Figura 4.42.b. Las zonas más brillantes del panel son aquellas a las que no

ha llegado la resina, mientras que el efecto mate de algunas áreas, especialmente en los bordes del mismo, demuestran una mejor impregnación. Este hecho está relacionado con una mayor permeabilidad en los bordes del panel, dando lugar a lo que se conoce como “*race tracking*”. Este fenómeno se produce cuando el ancho de la preforma de carbono es ligeramente menor que el molde de RTM, creándose un pequeño canal por el que la resina puede fluir de manera mucho más rápida. Además, el fenómeno de “*race tracking*” también puede ocurrir cuando en el proceso de corte de la preforma, los extremos de la misma quedan deshilachados (Figura 4.42.c), provocando la formación de una zona de mayor permeabilidad y, por tanto, de menor resistencia al flujo que favorece el avance del frente de resina [Lawrence, 2004; Devillard, 2005].

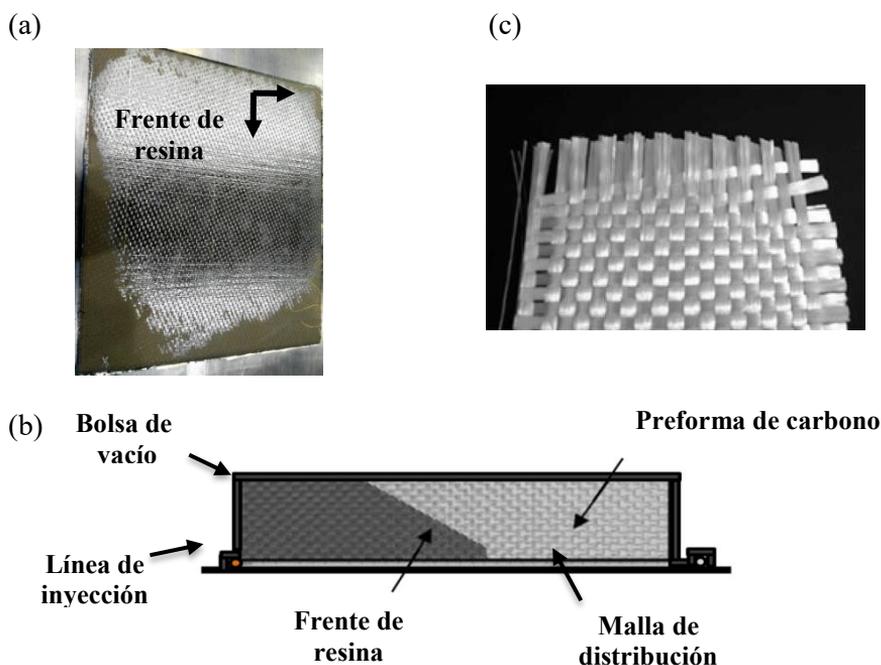


Figura 4.42. (a) Panel LRI-Xg-2 donde se pueden distinguir las zonas impregnadas y las áreas secas; (b) esquema del avance del frente de resina en la preforma de carbono y (c) preforma de fibra con bordes deshilachados.



Para poder confirmar la presencia de porosidad y zonas sin resina, este laminado se sometió a NDT por ultrasonidos. Tal y como se esperaba, el área aparentemente más seca presenta una atenuación superior a 18 dB, mientras que en los bordes del panel disminuye hasta 10 – 15 dB, lo que sugiere una mayor impregnación de la resina (Figura 4.43).

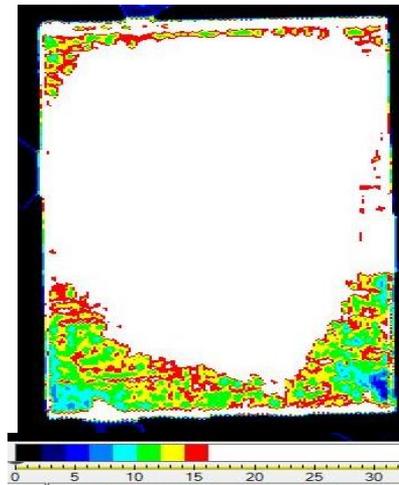


Figura 4.43. Resultado de la inspección por NDT del panel con un 2% de GrXg fabricado por LRI.

Además, con la finalidad de analizar detalladamente la evolución del frente de resina a lo largo de la preforma de carbono, se tomaron muestras a diferentes distancias del extremo por el que se inyecta la resina (Figura 4.44) y se evaluaron mediante microscopía óptica. Las micrografías de algunas de las probetas extraídas se muestran en la Figura 4.45. En ellas se puede apreciar que en la zona más cercana al extremo del panel por el que se realiza la inyección (micrografía M1), se ha logrado la impregnación de las seis capas del laminado. Sin embargo, a medida que el frente de resina avanza, éste tiende a tomar como canales preferentes de flujo los extremos del panel y, por tanto, en la zona central del mismo la benzoxacina dopada sólo llega a las primeras capas del tejido de

carbono (micrografía M4). Esta tendencia al flujo de resina por los extremos continúa (micrografías M7 derecha y M7 izquierda) hasta que el frente de resina alcanza el extremo del panel opuesto a la entrada de resina. En ese momento, se produce un fenómeno de contraflujo que provoca el mojado de parte de esta superficie, tal y como se aprecia en las micrografías M8 y M9, en las que todas las capas de la preforma de carbono han sido impregnadas por la resina.

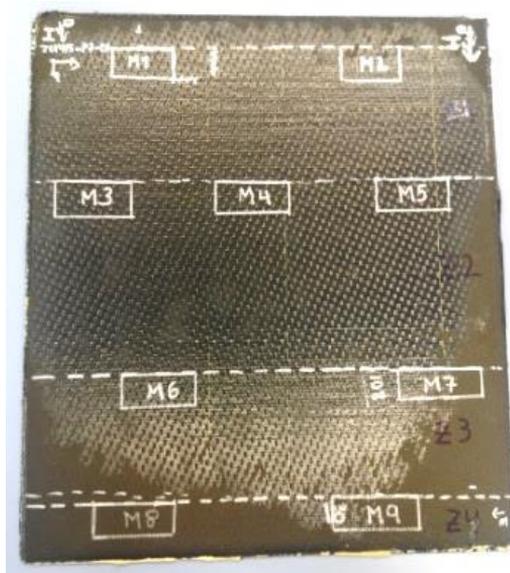


Figura 4.44. Esquema de las distintas micrografías obtenidas para el panel LRI-Xg-2

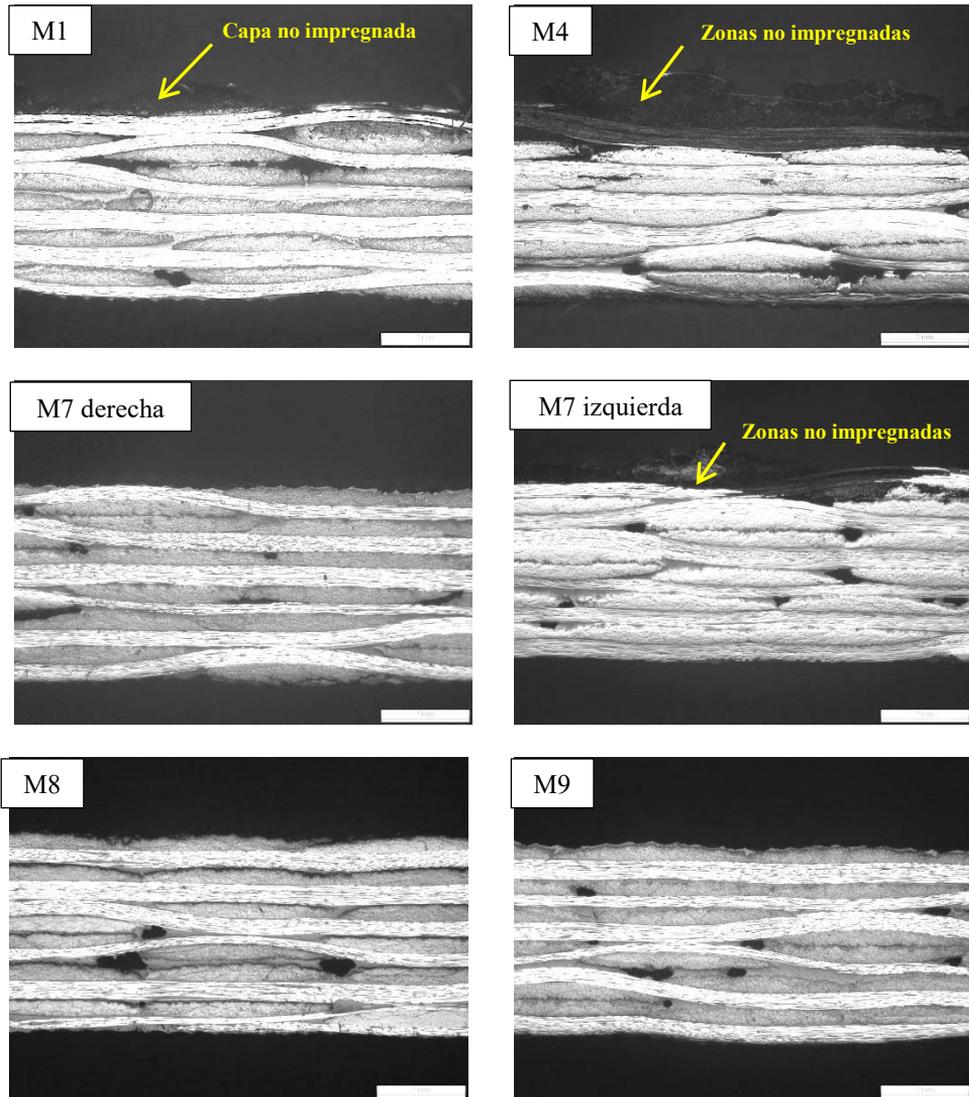


Figura 4.45. Micrografías de diferentes zonas señaladas en el panel LRI-Xg-2.

Debido a los problemas de filtración mencionados anteriormente, no fue posible extraer probetas del laminado LRI-Xg-2 para su caracterización. Como consecuencia de este problema, el estudio del efecto de la adición de nanopartículas de grafeno al material multiescalar fabricado por LRI sólo se pudo llevar a cabo en el panel que contenía un 0,5 % en peso de GrXg (LRI-Xg-0.5).

Los problemas de filtración pueden evitarse si se emplean otros métodos de fabricación, como por ejemplo la impregnación manual, o si el nanorrefuerzo se añade al tejido de fibra de carbono en vez de a la matriz polimérica. El dopado de la fibra se puede llevar a cabo empleando técnicas de electroforesis [Bekyarova, 2007] o por crecimiento catalítico del nanorrefuerzo sobre la superficie de la fibra de carbono [Mathur, 2008], así como también mediante la pulverización de suspensiones del nanorrefuerzo sobre la propia fibra [Li, 2016-a]. La incorporación de las nanopartículas de refuerzo al “sizing” de la fibra de carbono también podría ser una buena alternativa que permite una distribución homogénea del nanorrefuerzo en su superficie [Jiménez-Suárez, 2016].

Teniendo en cuenta que el laminado con el 2 % de GNPs procesado por LRI no se pudo caracterizar y que las mejoras más significativas en la conductividad térmica y eléctrica de los nanocomposites GNPs/benzoxacina se obtienen precisamente para este porcentaje de nanorrefuerzo, se decidió fabricar laminados con benzoxacina neta y con un 0,5 y 2 % de este tipo de nanopartículas de grafeno mediante la técnica de impregnación manual por vía húmeda, reduciéndose así la problemática asociada a los fenómenos de filtración.

4.3.2. Caracterización estructural: volumen de huecos, NDT y microscopía óptica.

En todos los laminados fabricados, tanto por LRI como por WLU, se midió el contenido en fibra, resina y huecos por digestión ácida, ya que con estas dos técnicas de fabricación es muy difícil obtener un valor de porcentaje en fibra y resina repetitivo.



a) *Laminados fabricados por LRI.*

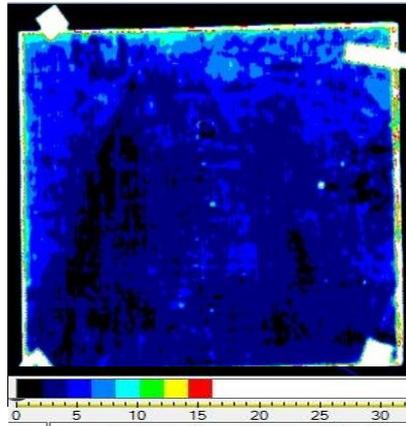
En la Tabla 4.18 están recogidos los resultados de densidad (ρ), volumen de fibra (V_f), resina (V_r) y huecos (V_h) de los laminados fabricados por LRI. La densidad es muy semejante en los dos paneles; sin embargo, el contenido de fibra es ligeramente superior en el panel fabricado con un 0,5 % de GNPs ($54,4 \pm 0,4$ %). El volumen de huecos en LRI-Bz es muy similar al del panel dopado, e inferior al 2 %, por lo que ambos laminados cumplirían los requerimientos aeronáuticos asociados a este parámetro.

Tabla 4.18. Densidad, volumen de fibra, resina y huecos para los laminados fabricados por LRI.

| <i>Panel</i> | ρ (g/cm^3) | V_f (%) | V_r (%) | V_h (%) |
|--------------|----------------------------|----------------|----------------|---------------|
| LRI-Bz | $1,49 \pm 0,02$ | $49,9 \pm 0,7$ | $49,6 \pm 0,3$ | $0,5 \pm 0,9$ |
| LRI-Xg-0.5 | $1,51 \pm 0,01$ | $54,4 \pm 0,4$ | $45,0 \pm 0,6$ | $0,6 \pm 0,6$ |

Los valores de volumen de huecos obtenidos por digestión ácida se han contrastado con los resultados de la inspección no destructiva mediante ultrasonidos. Los registros C-Scan de los paneles de LRI están recogidos en la Figura 4.46. En general, ambos laminados presentan una atenuación menor de 6 dB, aunque también contienen algunas zonas (color negro) en las que la atenuación es menor de 2 dB, lo que demuestra una baja presencia de porosidad. Este resultado está de acuerdo con el volumen de huecos calculado por digestión ácida.

(a)



(b)

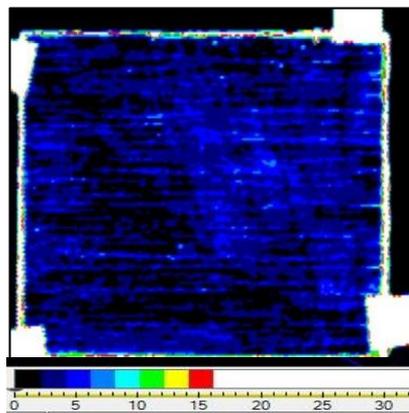


Figura 4.46. Registros C-Scan de los paneles (a) LRI-Bz y (b) LRI-Xg-0.5

Con objeto de obtener información más detallada sobre la microestructura de los laminados de fibra de carbono, se tomaron varias muestras de cada panel y se analizaron mediante microscopía óptica. En las micrografías de los paneles de LRI (Figura 4.47) se aprecia una buena distribución fibra/resina en ambos laminados, así como una mayor presencia de porosidad, especialmente interlaminar (señalada con flechas), en el panel de resina dopada



con un 0,5 % de GrXg, asociada a los problemas de filtración que se han comentado en el apartado anterior.

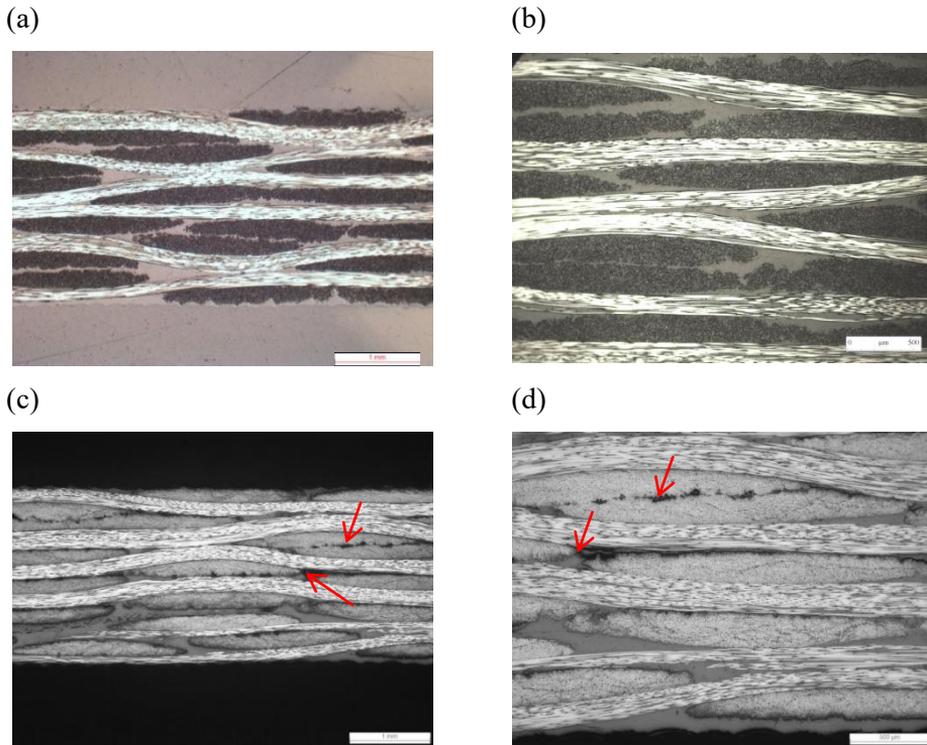


Figura 4.47. Imágenes de microscopía óptica de los paneles fabricados por LRI:
(a,b) LRI-Bz; (c,d) LRI-Xg-0.5

b) Laminados fabricados por WLU

Como era de esperar, debido a la propia naturaleza de la técnica de fabricación, el volumen de huecos en el caso de los paneles de WLU (Tabla 4.19) es muy superior al obtenido mediante LRI, especialmente en el laminado fabricado con un 0,5 % de GNPs.

Los registros de NDT (Figura 4.48) confirman que el panel WLU-Xg-0.5 presenta bastantes áreas en las que la atenuación es mayor de 18 dB, lo que indica un alto nivel de porosidad en esas zonas. El laminado WLU-Xg-2 es el que tiene menor porcentaje de volumen de huecos ($1,9 \pm 1,0$ %) y, en consecuencia, en el C-Scan la mayor parte de las zonas tienen una atenuación entre 5 y 10 dB, valores considerablemente menores que en los otros paneles. La técnica de impregnación manual garantiza una distribución más uniforme de las nanopartículas de grafeno en el panel aunque la calidad de los materiales multiescalares obtenidos es mucho más baja.

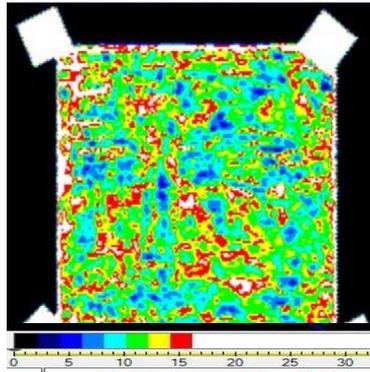
Tabla 4.19. Densidad, volumen de fibra, resina y huecos para los laminados fabricados por WLU.

| <i>Panel</i> | ρ (g/cm ³) | V_f (%) | V_r (%) | V_h (%) |
|--------------|-----------------------------|----------------|----------------|---------------|
| WLU-Bz | $1,49 \pm 0,01$ | $58,9 \pm 0,1$ | $37,3 \pm 1,0$ | $3,8 \pm 1,1$ |
| WLU-Xg-0.5 | $1,49 \pm 0,03$ | $61,3 \pm 1,0$ | $33,8 \pm 1,0$ | $4,9 \pm 1,9$ |
| WLU-Xg-2 | $1,53 \pm 0,03$ | $60,2 \pm 0,9$ | $37,9 \pm 1,1$ | $1,9 \pm 1,0$ |

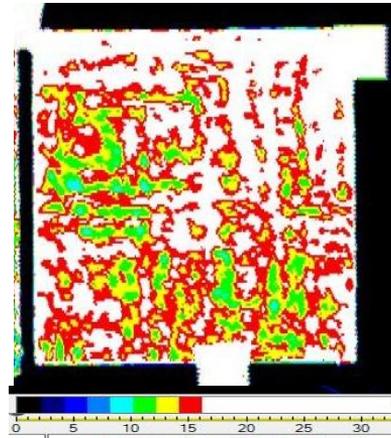
La Figura 4.49 recoge las imágenes de microscopía óptica de estos laminados. En dichas micrografías se aprecia la presencia de poros de tamaño muy superior al observado para los fabricados por LRI, que se sitúan preferentemente en las áreas entre las diferentes capas del tejido de fibra de carbono. Además, también se percibe la acumulación de pequeñas cantidades de resina en las capas más superficiales de los laminados WLU-Bz y WLU-Xg-0.5 (señalada con flechas).



(a)



(b)



(c)

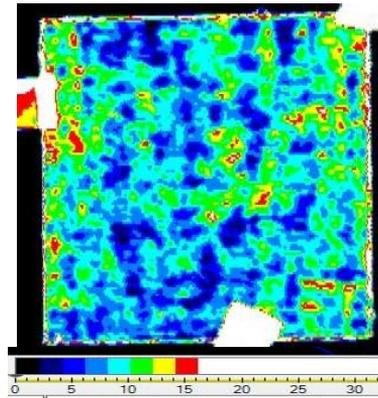


Figura 4.48. Registros C-Scan de los paneles fabricados por impregnación manual vía húmeda (a) WLU-Bz; (b) WLU-Xg-0.5 y (c) WLU-Xg-2.

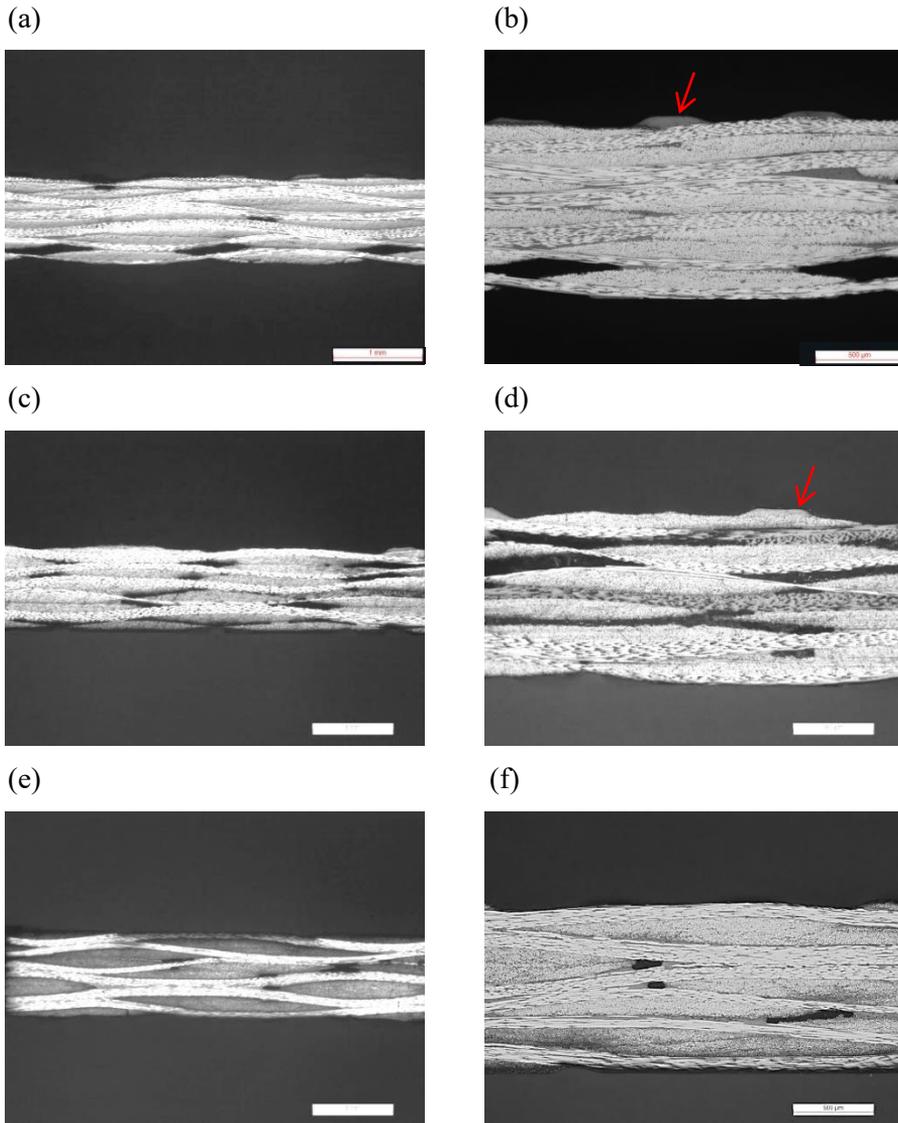


Figura 4.49. Imágenes de microscopía óptica de los paneles fabricados por WLU: (a,b) WLU-Bz; (c,d) WLU-Xg-0.5 y (e,f) WLU-Xg-2.



4.3.3. Propiedades térmicas de los materiales multiescalares.

4.3.3.1. Efecto de la presencia de GNPs en la temperatura de transición vítrea y propiedades termomecánicas.

Al igual que se ha hecho anteriormente para los materiales nanocompuestos, se realizaron ensayos de DMA a todos los paneles fabricados, tanto por LRI como por WLU. Se han determinado los valores del módulo de almacenamiento en estado vítreo ($E'_{50^{\circ}\text{C}}$) y en estado elastomérico ($E'_{260^{\circ}\text{C}}$), así como la temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea se detecta por DMA como un cambio en el comportamiento viscoelástico del material. De los diferentes criterios que se pueden seguir para determinar la temperatura de transición vítrea por DMA, el utilizado en este caso, es la valor máximo de la tangente de pérdidas ($\tan\delta$) o temperatura de relajación α , que es el que proporciona los valores más elevados [Ehrenstein, 2004].

a) *Laminados fabricados por LRI.*

En la Figura 4.50 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y $\tan\delta$ para el panel de referencia y el que contiene un 0,5 % de GNPs. El módulo de almacenamiento es una de las propiedades más importantes para evaluar la capacidad de carga de un material. Los valores de este parámetro en la región vítrea y en la elastomérica están recogidos en la Tabla 4.20. Como se puede apreciar, la presencia de GNPs tiene un marcado efecto sobre el módulo en estado vítreo, de forma que la rigidez del panel dopado con nanopartículas de grafeno aumenta un 18 % respecto al fabricado con benzoxacina sin modificar. A medida que la temperatura aumenta, se produce un marcado declive del módulo

de almacenamiento en la región de la transición vítrea del material, relacionado con la mayor movilidad de las cadenas de polímero a temperaturas por encima de la T_g . Posteriormente, en la zona del plató elastomérico, el módulo del almacenamiento del panel LRI-Xg-0.5 continúa siendo superior al del panel de referencia, lo que puede ser atribuido, por un lado, al mayor volumen de fibra en el laminado dopado, que aumenta su rigidez y, por otra parte, a una buena interacción entre las GNPs y la matriz [Lin, 2006]. Green y col. consiguieron aumentar un 17 % el módulo en estado vítreo al añadir un 0,1 % de nanofibras de carbono a una matriz epoxi que, posteriormente, se emplea para la fabricación de materiales multiescalares de fibra de vidrio mediante infusión de resina líquida asistida por vacío [Green, 2009].

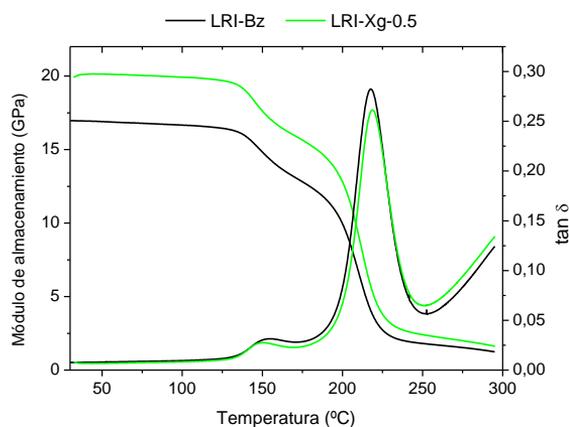


Figura 4.50. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan\delta$ de los paneles fabricados por LRI

Los valores de temperatura de transición vítrea, calculada como el máximo de $\tan\delta$, se encuentran tabulados en la Tabla 4.20. La T_g del panel dopado con nanopartículas de grafeno es prácticamente la misma que la del panel de benzoxacina sin modificar. Este comportamiento puede ser debido a la existencia de fenómenos de filtración que favorezcan la acumulación de las



GNPs en las zonas entre las capas de tejido de carbono, lo que afectaría a la distribución de estas nanopartículas en las áreas intra e intermechas [Wang, 2016-c].

b) *Laminados fabricados por WLU.*

La rigidez de los materiales multiescalares fabricados por impregnación por vía húmeda aumenta con la presencia de GNPs en la benzoxacina (Figura 4.51). El hecho de que con un 2 % de GNPs el valor de $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ sea ligeramente inferior al material compuesto nanorreforzado con un 0,5 % de GNPs puede estar relacionado con el menor grado de entrecruzamiento, como se deduce del menor valor de T_g que da lugar a un material menos rígido. Además, el módulo de almacenamiento en estado elastomérico para WLU-Xg-0.5 es también superior al de WLU-Xg-2, aumentando un 28 % respecto al material fabricado con benzoxacina sin modificar (Tabla 4.20), lo que de nuevo confirma un mayor grado de entrecruzamiento en este material. Algunos investigadores han observado un aumento del módulo en estado vítreo al aumentar el contenido de GNPs en materiales compuestos de fibra de vidrio y matriz epoxi fabricados por impregnación manual, que atribuyen al elevado módulo que presentan las nanopartículas de grafeno, a su elevada relación de aspecto y a la buena interacción de las mismas con la matriz polimérica [Wang, 2015].

La temperatura de transición vítrea, que está recogida en la Tabla 4.20, aumenta ligeramente en el material multiescalar dopado con un 0,5 % de GNPs, mientras que cuando la cantidad de nanopartículas añadida a la benzoxacina aumenta hasta el 2 %, se produce un descenso de 4 °C en la temperatura de transición vítrea del laminado. El ligero desplazamiento de la T_g hacia mayores temperaturas en presencia de un 0,5 % de GNPs puede ser atribuido a una

restricción en el movimiento de las cadenas de benzoxacina causado por la presencia del nanorrefuerzo y las fibras de carbono.

Por otra parte, es importante señalar que, independientemente de la presencia del nanorrefuerzo, los laminados fabricados por WLU presentan una T_g superior a la de los producidos por LRI y muy semejante a la obtenida para los respectivos nanocomposites. Este hecho puede ser debido al ligante epoxi que contiene el tejido empleado para la fabricación de los paneles mediante infusión de resina líquida. La presencia de este ligante puede modificar la reacción de polimerización de la benzoxacina, de forma que se reduzca el grado de reticulación de la red polimérica y, por tanto, sea necesaria menor temperatura para que se produzca la transición entre el estado vítreo y el elastomérico.

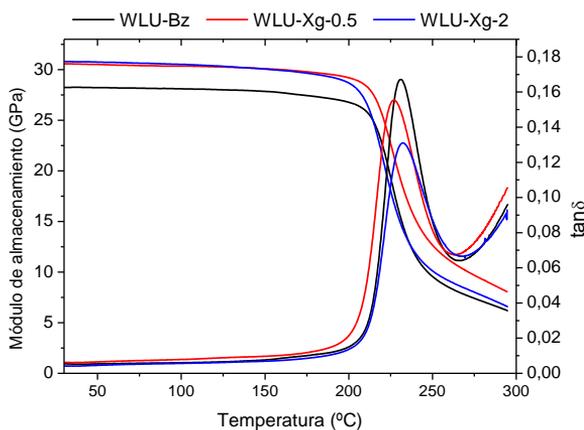


Figura 4.51. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ para los paneles fabricados por WLU.



Tabla 4.20. Resultados de los ensayos de DMA para los materiales multiescalares.

| <i>Panel</i> | <i>E' _{50°C} (GPa)</i> | <i>E' _{260°C} (GPa)</i> | <i>T_g (°C)</i> |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| LRI-Bz | 17,1 ± 0,3 | 1,7 ± 0,1 | 218,0 ± 0,6 |
| LRI-Xg-0.5 | 20,3 ± 1,8 | 2,3 ± 0,2 | 218,6 ± 0,9 |
| WLU-Bz | 28,2 ± 2,4 | 8,5 ± 0,3 | 231,1 ± 0,6 |
| WLU-Xg-0.5 | 31,1 ± 2,4 | 10,9 ± 0,9 | 232,9 ± 0,7 |
| WLU-Xg-2 | 30,3 ± 1,2 | 8,8 ± 0,3 | 226,6 ± 0,4 |

4.3.3.2. Estudio de la degradación térmica del material multiescalar.

El efecto de la adición de nanopartículas de grafeno en la estabilidad térmica de los materiales multiescalares se ha estudiado mediante ensayos de TGA en atmósfera inerte. Se ha determinado la temperatura a la que tiene lugar el 2 % de pérdida de masa ($T_{2\%}$), así como la temperatura de degradación (T_d), calculada como el onset de las curvas de TGA, y la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de degradación ($T_{máx}$). La Tabla 4.21 muestra los resultados de los paneles fabricados tanto por LRI como por WLU.

c) Laminados fabricados por LRI.

En los laminados procesados mediante infusión de resina líquida, la adición de nanopartículas de grafeno produce un aumento de 8 °C en la temperatura a la que tiene lugar el 2 % de pérdida de masa. Este incremento es más modesto en el caso de la T_d que se incrementa en 5 °C para LRI-Xg-0.5 (Figura 4.52). Por el contrario, la temperatura a la que tiene lugar la máxima

velocidad de degradación apenas se ve afectada por la presencia del nanorrefuerzo. La mejora de la estabilidad térmica en el panel con un 0,5 % de GNPs fabricado por LRI puede ser atribuida a la presencia de las nanopartículas de grafeno en el laminado, lo que potencia su efecto barrera y hace más efectiva la transferencia de calor en la benzoxacina. Además, una buena interacción entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica también favorece una mayor estabilidad térmica [Yang, 2013].

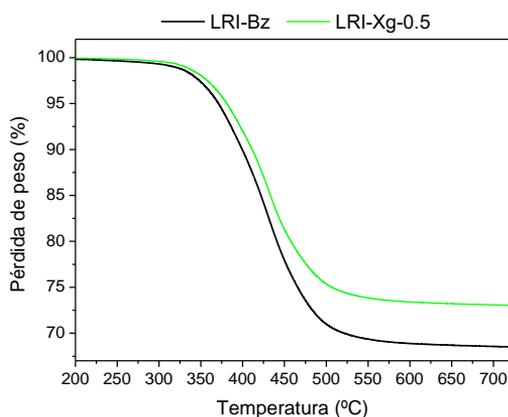


Figura 4.52. Termogramas en atmósfera inerte para los materiales compuestos multiescalares fabricados por LRI.

d) *Laminados fabricados por WLU.*

En el caso de los materiales multiescalares obtenidos por WLU, el empleo de la benzoxacina dopada con GNPs no produce ningún beneficio en la estabilidad térmica de los laminados de fibra de carbono (Figura 4.53). Mientras que los resultados obtenidos para WLU-Xg-0.5 son muy semejantes al panel de benzoxacina sin modificar, en el caso del laminado con un 2 % en peso de GrXg se produce una disminución de todas las temperaturas características calculadas por TGA. La temperatura de degradación se reduce 8 °C respecto a WLU-Bz y la



$T_{m\acute{a}x}$ pasa de 427 ± 8 °C para el panel de benzoxacina sin modificar a 415 ± 9 °C para WLU-Xg-2, lo que supone una reducción del 3 %. La disminución de la estabilidad térmica de estos paneles podría asociarse con algún efecto de re-aglomeración de las partículas de nanorrefuerzo durante el proceso de fabricación [Morange, 2016-a].

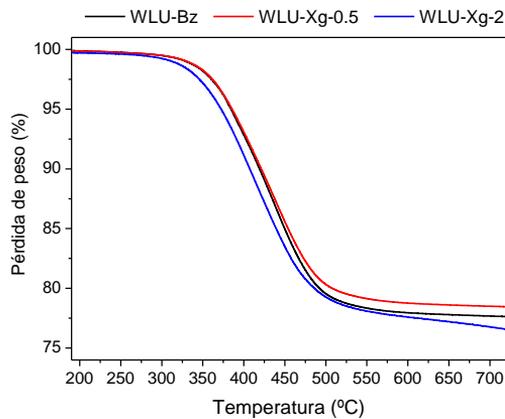


Figura 4.53. Curvas de TGA en atmósfera inerte para los laminados procesados por WLU.

Tabla 4.21. Resultados de los ensayos de TGA en atmósfera inerte para los materiales multiescalares.

| Panel | $T_{2\%}$ (°C) | T_d (°C) | $T_{m\acute{a}x}$ (°C) |
|--------------|----------------------------------|------------------------------|--|
| LRI-Bz | 341 ± 1 | 360 ± 1 | 430 ± 1 |
| LRI-Xg-0.5 | 349 ± 2 | 365 ± 3 | 427 ± 5 |
| WLU-Bz | 349 ± 7 | 354 ± 5 | 427 ± 8 |
| WLU-Xg-0.5 | 349 ± 4 | 354 ± 2 | 423 ± 5 |
| WLU-Xg-2 | 338 ± 5 | 346 ± 4 | 415 ± 9 |

4.3.3.3. Conductividad térmica de los materiales compuestos con matriz nanorreforzada.

Los CRFP presentan una baja conductividad térmica, especialmente a través del espesor, ya que en el plano esta propiedad está dominada por la fibra de carbono. Por esta razón, uno de los objetivos principales de esta tesis doctoral es aumentar la conductividad térmica de los materiales multiescalares mediante el empleo de una benzoxacina reforzada con nanopartículas de grafeno. Tal y como se ha descrito anteriormente en este capítulo, la conductividad de los nanocomposites GNPs/benzoxacina aumenta notablemente cuando a la matriz se le añaden nanopartículas del tipo GrXg. En principio, esta mejora debería transferirse al material multiescalar, siempre y cuando no se produzcan problemas de filtración o re-aglomeración de las nanopartículas durante el procesado de los mismos.

a) Laminados fabricados por LRI.

La conductividad térmica es una propiedad altamente dependiente de la presencia de nanorreforzos, ya que las mejoras en la misma están basadas en una buena dispersión de las nanopartículas de grafeno que maximice la interfase matriz/GNPs, favoreciendo así la transferencia de calor. Por esta razón, con el fin de identificar posibles fenómenos de filtrado en el panel LRI-Xg-0.5, resulta muy útil evaluar esta propiedad en distintas zonas del mismo a lo largo de la dirección del frente de resina (Figura 4.41).

Los resultados obtenidos en las distintas partes analizadas a varias temperaturas, están representados en la Figura 4.54. La conductividad térmica aumenta a medida que la temperatura de ensayo es mayor, al igual que suele ocurrir en las resinas epoxi cuando se trabaja por debajo de su T_g



[Chandrasekaran, 2013; Wan, 2016]. Asimismo, la conductividad térmica experimenta un leve aumento en la zona cercana al punto por el que se inyecta la resina y luego disminuye en el área central del panel hasta que, finalmente, en el extremo opuesto al punto por la que se introduce la resina, alcanza su valor más alto. Este hecho puede ser debido a una mayor presencia de nanopartículas bien dispersas en esta área. Las zonas más cercanas al punto de inyección de la resina pueden contener una mezcla de las GNPs bien dispersas pero con aglomerados que interaccionan menos con la matriz y, por tanto, no mejoran la conductividad térmica de estos materiales.

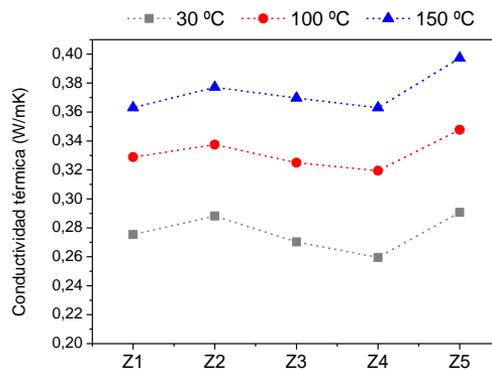


Figura 4.54. Conductividad térmica de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección de flujo de la resina.

En la Figura 4.55 se muestran los valores de conductividad térmica a diferentes temperaturas para los paneles fabricados mediante infusión de resina líquida (calculados como el promedio de las distintas zonas para el caso de LRI-Xg-0.5). La adición de un 0,5 % en peso de GNPs a la benzoxacina provoca un aumento en la conductividad térmica del laminado de fibra de carbono del 44 % a 30°C, respecto al fabricado con benzoxacina sin modificar ($0,192 \pm 0,003$ W/m·K).

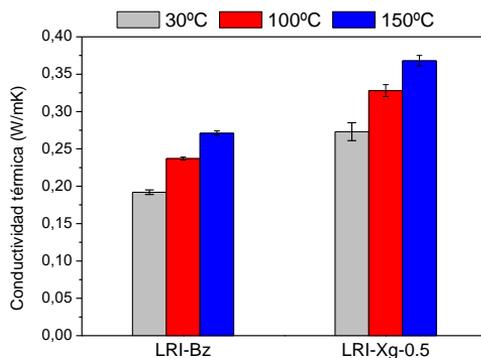


Figura 4.55. Conductividad térmica a distintas temperaturas de los paneles fabricados por LRI

b) Laminados fabricados por WLU.

Para los materiales procesados por impregnación vía húmeda, se consideró que las GNPs están uniformemente distribuidas en todas las áreas del panel, por lo que no se realizó una caracterización de los mismos por zonas, tal y como sucede con los fabricados por LRI.

En este caso, la conductividad térmica también se ve favorecida por la adición del nanorrefuerzo conductor a la matriz polimérica (Figura 4.56). Sin embargo, este incremento es mucho más modesto que para los laminados fabricados por LRI. La adición de un 0,5 % de GNPs sólo originó un aumento del 2 % en la conductividad térmica, mientras que cuando el porcentaje de nanopartículas de refuerzo en la benzoxacina aumenta hasta el 2 % se obtienen valores de $0,249 \pm 0,020$ W/K (medidos a 30 °C), lo que supone un incremento del 9 % respecto al panel de referencia (WLU-Bz). El menor aumento en la conductividad térmica en estos paneles puede ser debido, por una parte, a una mayor presencia de porosidad en los mismos, así como a la posible reaglomeración de las nanopartículas durante el proceso de fabricación,



concretamente en las fases de impregnación y compactación. Las nanopartículas de grafeno que no están modificadas superficialmente tienen una tendencia natural a apilarse y formar aglomerados, lo que impide una dispersión uniforme de las mismas. Además, la ausencia de una fuerte unión entre estas nanopartículas y la matriz polimérica o las fibras de carbono, aumenta la resistencia térmica en la intercara y reduce el flujo de calor.

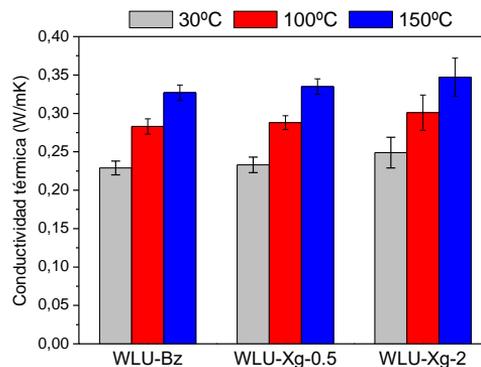


Figura 4.56. Conductividad térmica de los paneles de WLU a distintas temperaturas.

La efectividad en la adición de nanorrefuerzos con objeto de mejorar la conductividad térmica de los materiales compuestos, está fuertemente influenciada por la concentración, relación de aspecto y grado de dispersión de los mismos en la matriz polimérica. Asimismo, una buena interacción entre la matriz y las nanopartículas de refuerzo reduce la resistencia térmica interfacial, favoreciendo la conducción de calor. Por otro lado, la difusión de fonones es el mecanismo que gobierna el transporte de calor en las GNPs, de forma que la dispersión de los mismos está asociada con una reducción en el flujo de calor [Hida, 2013]. Mientras que la resistencia interfacial se puede reducir aumentando las interacciones superficiales entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica, la dispersión de fonones sólo puede mitigarse empleando nanocomposites en los

que se maximice el número de contactos físicos entre las nanopartículas conductoras. Una conectividad ininterrumpida de nanorrefuerzos altamente conductores genera un camino a través del cual se puede llevar a cabo la difusión de fonones, minimizando su dispersión [Kandare, 2015].

4.3.4. Caracterización eléctrica de los materiales multiescalares.

Las medidas de conductividad eléctrica en laminados de fibra de carbono fabricados tanto por LRI como por WLU muestran un marcado comportamiento eléctrico anisotrópico (Figura 4.57 y Figura 4.58). La conductividad eléctrica en la dirección de la fibra es entre tres y cuatro órdenes de magnitud superior a la conductividad a lo largo del espesor. Esta diferencia es habitual en los materiales compuestos de fibra de carbono, ya que éstas son intrínsecamente conductoras ($10^3 - 10^6$ S/m) y forman caminos conductores en la dirección del plano que son los que gobiernan la conductividad en esta dirección [Banerjee, 2013]. Consecuentemente, se espera que la adición de nanopartículas de grafeno a la matriz polimérica tenga un mayor efecto en la conductividad eléctrica a través del espesor del material, en la que el comportamiento eléctrico de las áreas ricas en resina juega un papel fundamental [Li, 2017].

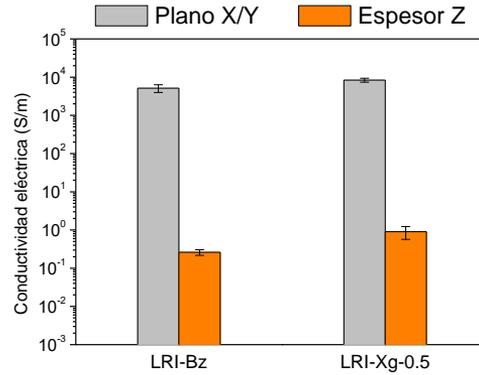


Figura 4.57. Conductividad eléctrica de los paneles fabricados por LRI.

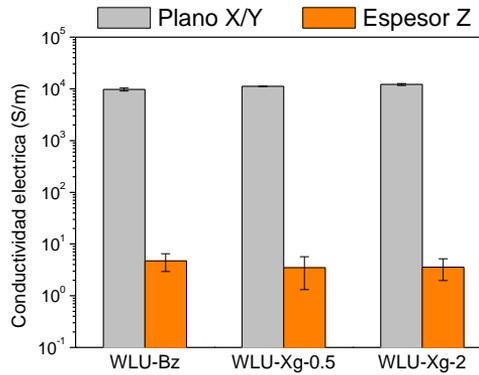


Figura 4.58. Conductividad eléctrica de los laminados procesados por WLU.

a) *Laminados fabricados por LRI.*

Las medidas de conductividad eléctrica son también una herramienta muy valiosa para investigar cualquier efecto potencial de filtración durante la infusión de la resina. Por ello, se tomaron medidas locales de conductividad eléctrica en distintas zonas del panel con un 0,5 % de GNPs en la dirección del flujo de resina (Figura 4.41). Los resultados de estas medidas están recogidos en la Figura 4.59. Tanto la conductividad en X/Y como en Z permanecen

prácticamente constantes a lo largo de todo el panel, lo que lleva a pensar que no existe un efecto de filtración obvio en este laminado.

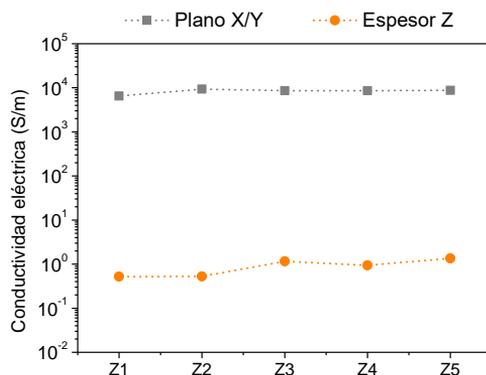


Figura 4.59. Conductividad eléctrica de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección de flujo de la resina.

Los valores medios de conductividad eléctrica, tanto en el plano como en el espesor, para el laminado de referencia y el fabricado con benzoxacina dopada con grafeno están representados en la Figura 4.57. La conductividad a través del espesor en LRI-Xg-0.5 aumenta un 245 %, aunque se mantiene en el mismo orden de magnitud que el panel de referencia. En la dirección del plano, el aumento en la conductividad del panel que contiene las GNPs es más limitado, tan sólo un 63 %. Estos incrementos en la conductividad eléctrica son muy inferiores a los que se habían obtenido en los nanocomposites con este mismo tipo y contenido de nanopartículas de grafeno, en los que la conductividad eléctrica aumentaba cuatro órdenes de magnitud respecto a la benzoxacina sin modificar. La orientación del nanorrefuerzo en la matriz polimérica, así como su grado de dispersión juegan un papel muy importante en la mejora de las propiedades eléctricas del material multiescalar [Deng, 2010]. El propio proceso de fabricación puede alterar la distribución y grado de dispersión de las GNPs,



provocando una disminución de la conductividad eléctrica del material multiescalar respecto al nanocomposite en sí mismo.

b) Laminados fabricados por WLU

La adición de nanopartículas de grafeno provoca un ligero aumento de la conductividad en el plano, del 13 % para WLU-Xg-0.5 y del 20 % para WLU-Xg-2, alcanzando valores de $\sim 10^4$ S/m (Figura 4.58). Por el contrario, en la dirección del espesor, esta propiedad disminuye levemente de $4,73 \pm 1,79$ S/m para el panel con benzoxacina sin modificar hasta $3,49 \pm 1,18$ y $3,58 \pm 1,61$ S/m para los laminados con un 0,5 y 2% respectivamente de GNPs. Este comportamiento es muy diferente al observado para los paneles procesados por LRI, donde se producía un marcado incremento en la conductividad eléctrica, especialmente en la dirección del espesor.

Aunque el grado de dispersión obtenido en los nanocomposites benzoxacina/GNPs es bueno, éste podría modificarse durante el proceso de fabricación de los materiales multiescales. Los mecanismos de flujo de la resina dopada durante el proceso de impregnación y compactación de las capas, así como los posibles efectos de filtración en las regiones inter- e intra-mechas del tejido de fibra de carbono, podrían modificar la red de nanopartículas del nanocomposite.

Con la finalidad de poder comprobar si existe una gradiente de concentración de GNPs a través del espesor en estos laminados procesados por WLU, se llevó a cabo un análisis por microscopía óptica. En la Figura 4.60 (micrografía a) se puede observar la presencia de acumulaciones de GNPs entre las capas de tejido. En los canales entre las mechas de fibra de carbono también se han encontrado nanopartículas de grafeno (micrografía b), pero en mucha

menor cantidad, mientras que en las regiones dentro de las mechas no se aprecia la presencia de este nanorrefuerzo (micrografías c y d). Esta observación corrobora la existencia de fenómenos de filtrado que podrían justificar que no se produzca un aumento de la conductividad eléctrica en esta dirección cuando la benzoxacina se dopa con nanoláminas de grafeno.

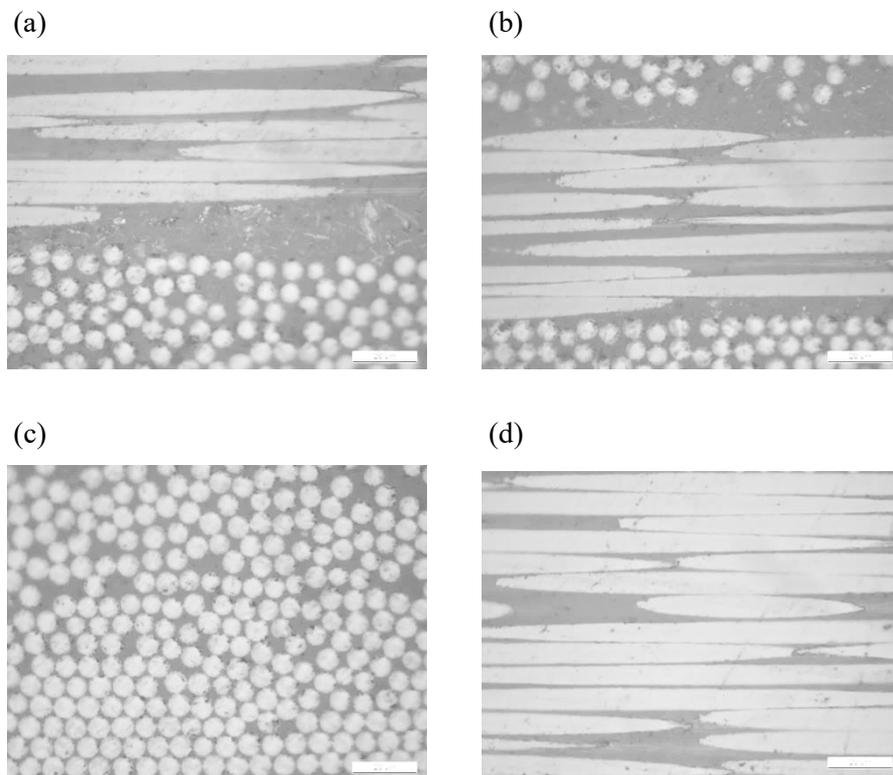


Figura 4.60. Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal del panel WLU-Xg-2 (a) acumulación entre capas de fibra de carbono, (b) regiones entre mechas de unas misma capa y (c,d) detalle de las zonas dentro de cada mecha.



La existencia de regiones entre capas de tejido de carbono con alta concentración de nanorrefuerzo, junto con otras áreas con baja o nula presencia de GNPs, tanto entre mechas como en el interior de las mismas, da lugar a una estructura con capas de alta y baja resistividad a largo del espesor del laminado que actúan como resistencias en serie provocando una disminución de la conductividad eléctrica que está dominada por las regiones de bajo contenido en GNPs [Morange, 2016-a].

4.3.5. Propiedades mecánicas de los laminados de fibra de carbono

4.3.5.1. Ensayos de tracción y de cortadura en el plano

De acuerdo con la bibliografía consultada, los ensayos de tracción en la dirección paralela a la fibra se emplean comúnmente para evaluar el efecto del nanorrefuerzo en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con matriz nanorreforzada [Ashori, 2015, Godara, 2009; Gojny, 2005; Garg, 2015]. Por esta razón, los primeros paneles fabricados (LRI), se caracterizaron mediante este tipo de ensayos. Sin embargo, teniendo en cuenta que, en los ensayos de tracción, predomina el comportamiento de la fibra, para los paneles procesados por WLU se decidió cambiar el ensayo de tracción por el de cortadura en el plano, puesto que con este último se anula la influencia de la fibra y se puede valorar el efecto del nanorrefuerzo en la matriz.

a) *Ensayos de tracción en laminados fabricados por LRI.*

Los resultados de los ensayos de tracción de los dos paneles fabricados por LRI están representados en la Figura 4.61. El módulo elástico aumenta ligeramente en el panel que contiene las nanopartículas de grafeno ($60,3 \pm 1,5$ GPa) respecto al de benzoxacina sin modificar ($57,0 \pm 1,1$ GPa), aunque es importante tener en cuenta que E_T es poco sensible a la mejora de las propiedades de la matriz, ya que se encuentra dominado principalmente por el refuerzo de fibra de carbono.

La resistencia muestra un comportamiento opuesto al módulo elástico, disminuyendo de $741,9 \pm 14,7$ MPa para el panel de referencia, hasta $718,7 \pm 27,5$ MPa para el laminado dopado con GNPs. Sin embargo, el alargamiento a rotura permanece prácticamente constante en los dos paneles.

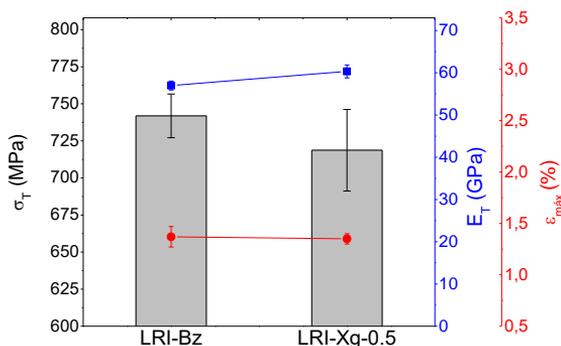


Figura 4.61. Resistencia, módulo elástico y máxima deformación a rotura para los paneles fabricados por LRI.



Para poder llevar a cabo una mejor interpretación de los resultados de tracción se ha analizado la superficie de fractura del laminado que contiene la benzoxacina dopada con grafeno mediante SEM. En la Figura 4.62 se aprecia que en la fractura se ha producido el despegue de la matriz con las mechas de fibra de carbono (micrografía a). Cuando esta zona se observa a mayores aumentos (micrografía b), se puede distinguir la presencia de nanoláminas de grafeno (señaladas con flechas) en el hueco que ha quedado entre la matriz y las mechas de carbono. Esto sugiere que, debido a problemas de filtración, las nanopartículas se han ido acumulando en esa área, favoreciendo la fractura. Debido a las interacciones π - π , las nanoláminas de grafeno tienden a apilarse formando aglomerados de gran número de nanoláminas que actúan como puntos de iniciación de grietas, siendo responsables de una reducción en la resistencia a tracción de los materiales multiescalares reforzados con nanopartículas de grafeno [Kandare, 2015; Zaman, 2012-b].

Por otra parte, el laminado sin modificar presenta una buena intercara fibra/matriz puesto que, de acuerdo con la morfología de la superficie de fractura (micrografía c), no se produce un marcado fenómeno de “*pull-out*”. En el caso del laminado dopado (micrografía d) no se han encontrado signos de que la presencia de GNPs modifique el comportamiento de esta intercara.

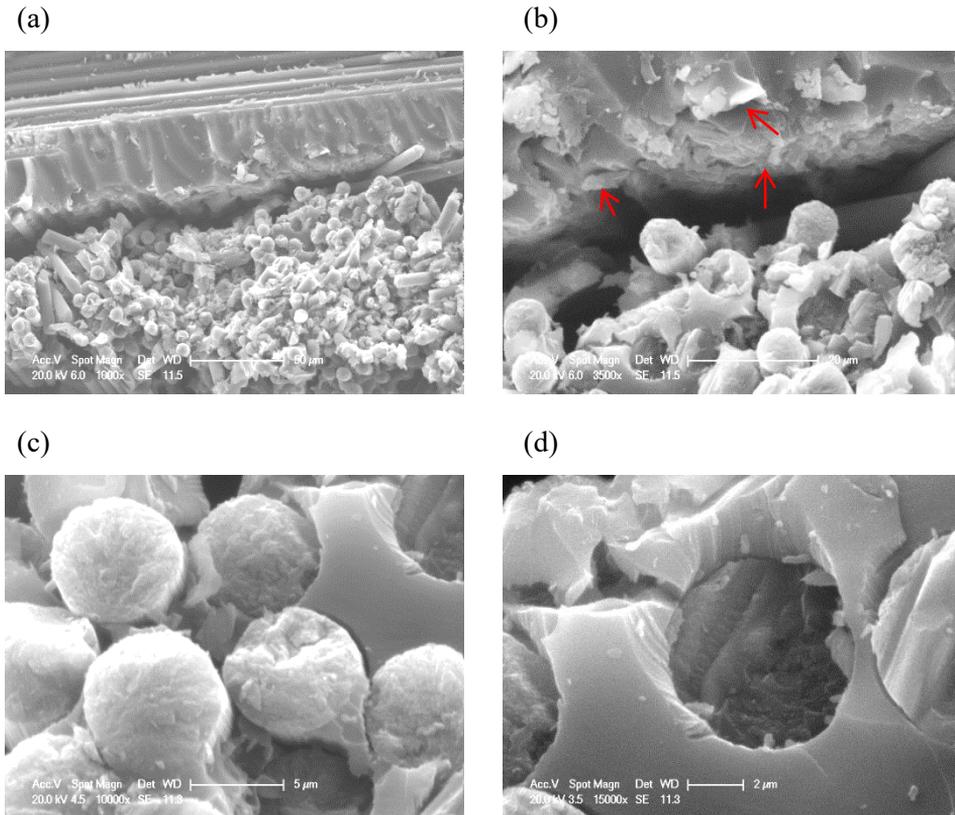


Figura 4.62. Superficies de fractura del panel LRI-Xg-0.5.

A pesar de que en este estudio no se obtiene un incremento apreciable de las propiedades mecánicas a tracción de los laminados de fibra de carbono fabricados por LRI, en diferentes trabajos científicos han conseguido una mejora notable de las mismas mediante la adición de nanorrefuerzos de carbono. Qiu y col. emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados para la fabricación de materiales multiescalares de fibra de vidrio y matriz epoxi mediante VARTM. Los resultados que obtuvieron demostraron que con sólo un 1 % en peso de este nanorrefuerzo el módulo de Young aumentaba un 20 % y la resistencia un 14 % en comparación con los materiales compuestos convencionales [Qiu, 2007]. Además de la adición del nanorrefuerzo a la matriz



polimérica, existen otras alternativas para la fabricación de materiales compuestos nanorreforzados. Zhang y col. dispersaron GO en el “sizing” de la fibra y lo colocaron directamente sobre cada una de las capas individuales de fibra de carbono. Con un 5 % en peso de GO comprobaron que la resistencia a tracción de los materiales multiescalares aumentaba 34,2 %. Sin embargo, cuando la cantidad de GO en el “sizing” aumentaba hasta el 7 ó 10 %, se producía una disminución de la resistencia, debido posiblemente a la aglomeración de las nanopartículas de GO en la región entre la fibra de carbono y la matriz que podrían actuar como concentradores de tensiones reduciendo la resistencia de la interfase [Zhang, 2012].

b) Ensayos de cortadura en el plano en los laminados fabricados por WLU.

Como se ha comentado al inicio de este epígrafe, el comportamiento a tracción de los materiales multiescalares está fuertemente influenciado por el comportamiento de la fibra, por lo que resulta complicado valorar el efecto de la adición del nanorrefuerzo a la benzoxacina. El ensayo de cortadura en el plano se basa en un ensayo de tracción sobre probetas de material multiescalar con un apilado simétrico a ($\pm 45^\circ$), de tal forma que se minimiza el efecto de refuerzo de las fibra de carbono.

Los resultados obtenidos en este ensayo para los paneles fabricados mediante impregnación por vía húmeda se encuentran recogidos en la Figura 4.63. El módulo a cortadura, G_p , aumenta de $5,3 \pm 0,2$ GPa en el laminado que contiene la benzoxacina sin modificar hasta $5,8 \pm 0,1$ GPa para WLU-Xg-2. Por el contrario, en el material que contiene un 0,5 % de GNPs el valor módulo se mantiene prácticamente constante ($5,2 \pm 0,2$ GPa).

La resistencia a cortadura en el plano, τ_p , muestra un comportamiento similar, si bien en WLU-Xg-0.5 se produce una disminución del 12 % respecto al panel de referencia ($81,1 \pm 1,7$ MPa). Sin embargo, cuando la cantidad de nanopartículas de grafeno en la benzoxacina alcanza el 2 % en peso, se produce un aumento considerable de esta propiedad, que alcanza valores de $101,2 \pm 2,9$ MPa. La principal causa que puede justificar la disminución de la resistencia a cortadura en el plano para el panel con un 0,5 % de GNPs es que presenta un volumen de huecos muy superior al del 2 % como se ha comentado en el apartado 4.3.2.

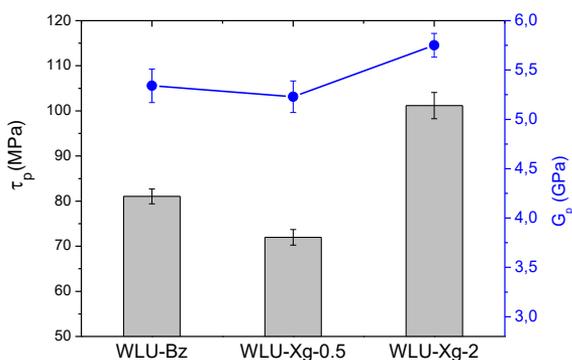


Figura 4.63. Resistencia y módulo de cortadura en el plano para los paneles fabricados por WLU.

Para completar el estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales, se examinaron las muestras mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello, se llevó a cabo la separación manual de las láminas a partir de las delaminaciones producidas durante el ensayo de IPSS. Se pudo comprobar que, en todos los casos, la separación de las capas de tejido de carbono había sido limpia, signo de una baja interacción fibra/matriz. En la Figura 4.64 están recogidas las micrografías de los dos paneles dopados con GNPs. A bajos aumentos, se puede confirmar que la superficie de fractura del laminado WLU-Xg-0.5 (micrografía a) presenta menor cantidad de resina adherida a la fibra de



carbono con respecto a WLU-Xg-2 (micrografía b). Cuando las áreas en las que han quedado restos de resina se observan a mayor número de aumentos (micrografía c y d) se puede apreciar una morfología rugosa, signo del continuo cambio de plano de fractura que experimenta la grieta en su avance por la matriz al interactuar con las partículas de nanorefuerzo, fenómeno que se ve más favorecido cuando mayor es el porcentaje de nanopartículas en la benzoxacina. Este cambio de dirección de la grieta aumenta la superficie de fractura, por lo que podría originar un aumento de tenacidad. Las micrografías e y f muestran una distribución aleatoria de las GNPs en la benzoxacina y, además, se observan restos de resina adheridos a los filamentos de las mechas de fibra de carbono (señalado con flechas) lo que, de nuevo, confirma la existencia de una buena interacción fibra/matriz. Una buena interacción interfacial entre fibra y matriz asegura una eficiente transferencia de tensiones que reduce el grado de avance de la grieta, lo que mejora las propiedades mecánicas de los materiales multiescalares [Rachmadini, 2010].

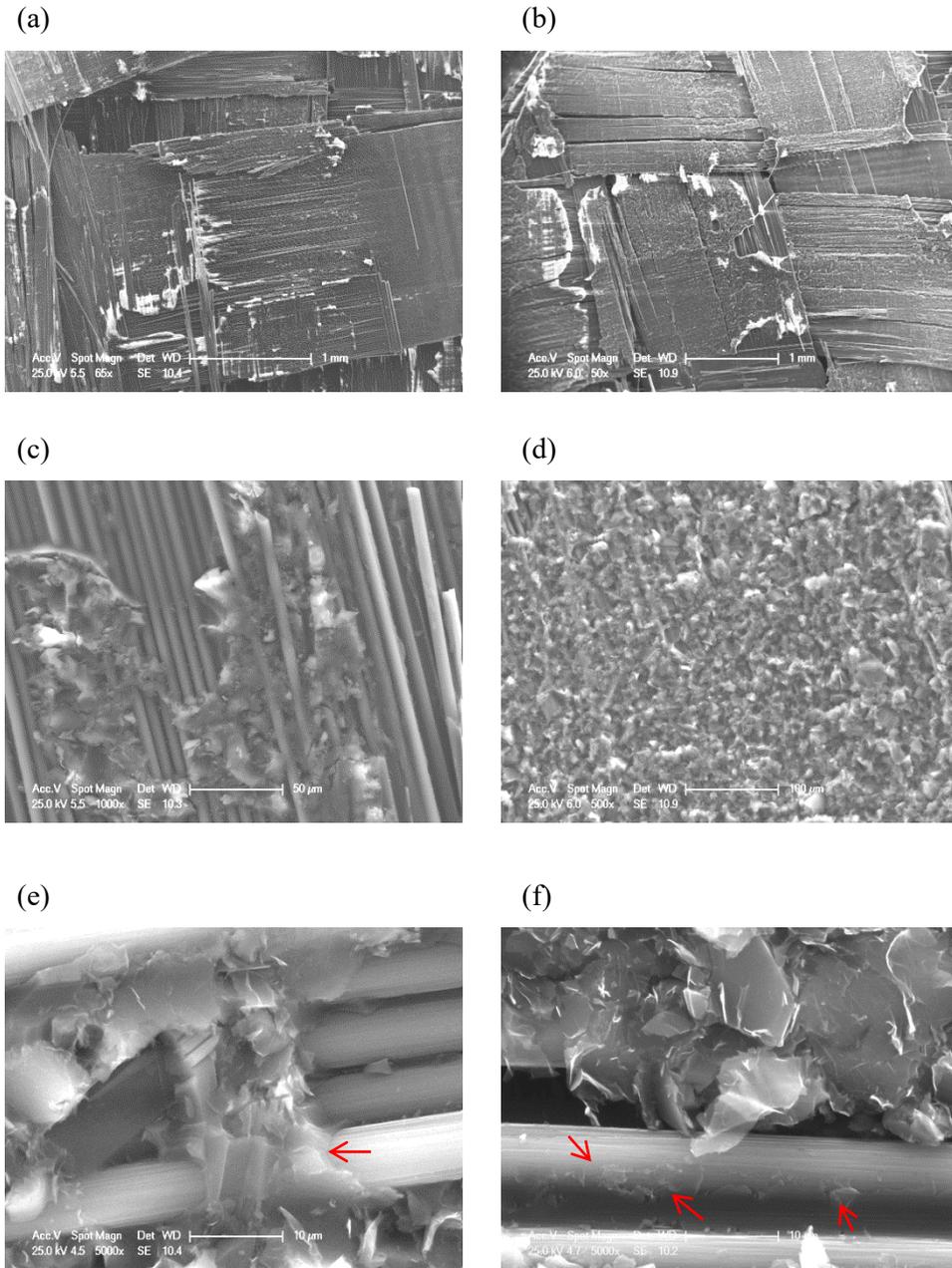


Figura 4.64. Superficies de fractura de los laminados con GNPs fabricados por impregnación vía húmeda (a,c,e) WLU-Xg-0.5 y (b,d,f) WLU-Xg-2.



4.3.5.2. Comportamiento a cortadura interlaminar.

La adición de nanorrefuerzos puede tener entre otros efectos positivos, el incremento de resistencia interlaminar, que es uno de los puntos débiles de los materiales compuestos de fibra de carbono. La adición de nanorrefuerzos a la matriz polimérica puede dificultar la aparición y propagación de las grietas, dificultando así su delaminación.

a) *Laminados fabricados por LRI.*

El ensayo de cortadura interlaminar en los paneles procesados por LRI, se empleó para realizar el análisis del filtrado durante el proceso de infusión de resina líquida. Para ello, se analizaron las diferentes zonas en las que fue dividido el panel LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección longitudinal de infiltración (Figura 4.41). Los resultados obtenidos mostraron una diferenciación según la parte del panel del que procedían las probetas (Figura 4.65). Las zonas más alejadas de la entrada de resina tienen una mayor contribución al aumento de la resistencia interlaminar, lo que podría asociarse a la mayor presencia de GNPs bien dispersas. Los aglomerados de mayor tamaño se pueden concentrar en el fondo del calderín que es donde se sitúa la toma de entrada de resina. De esta forma, las zonas más cercanas al punto de inyección de la resina poseen mayor número de aglomerados que presentan baja interacción con la benzoxacina, impidiendo la mejora de la resistencia a cortadura interlaminar.

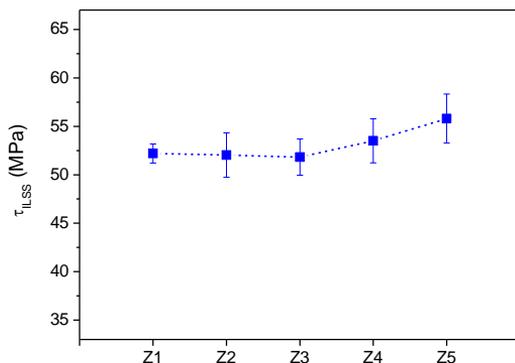


Figura 4.65. Resistencia interlaminar de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección longitudinal de infiltración.

La resistencia interlaminar del material multiescalar que contiene un 0,5 % de GNPs (calculada como el promedio de las distintas zonas del panel) mejora levemente, incrementándose un 5 % respecto al material de referencia que contiene benzoxacina sin modificar ($50,8 \pm 0,7$ MPa), tal y como se puede comprobar en la Figura 4.66. Este incremento en ILSS puede asociarse a la presencia de GNPs en la región interfacial de los materiales multiescalares, que actúan como refuerzo de la intercara fibra/matriz, reduciendo la concentración de tensiones interlaminares. Este hecho conlleva un aumento de la resistencia y dureza en las regiones interfaciales ricas en resina que rodean la fibra de carbono, lo que finalmente resulta en un aumento de la resistencia a cortadura interlaminar.

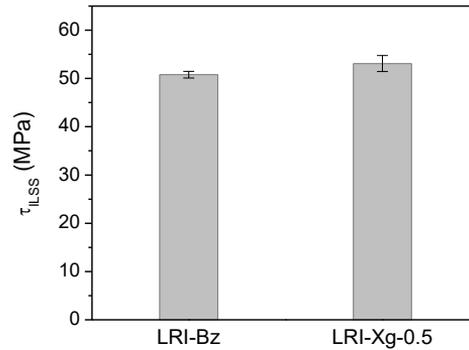


Figura 4.66. Resistencia interlaminar de los materiales fabricados por LRI.

Aunque las dimensiones de las probetas y del dispositivo de ensayo están diseñadas para favorecer el fallo de las mismas por esfuerzos de cizalladura, las probetas se observaron en el microscopio óptico para verificar que el modo de fallo es válido y, por tanto, se garantiza que el esfuerzo aplicado ha sido por cortadura (Figura 4.67). Tanto en el panel de referencia como en el dopado con grafeno, se ha producido el fallo por cortadura múltiple, con propagación de la grieta entre las láminas de diferentes capas de material compuesto.

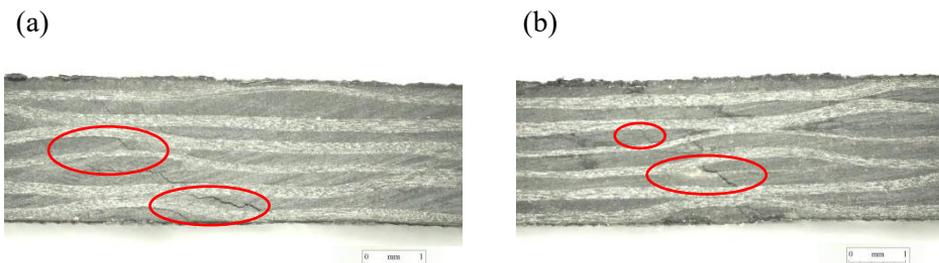


Figura 4.67. Micrografías de las probetas ensayadas a cortadura interlaminar para los laminados fabricados por LRI: (a) LRI-Bz, (b) LRI-Xg-0.5.

b) *Laminados fabricados por WLU.*

La resistencia a cortadura interlaminar de los laminados fabricados por impregnación manual disminuye un 13 % para WLU-Xg-0.5 y un 21 % para el panel con un 2 % de GNPs, respecto al laminado con benzoxacina sin modificar ($51,0 \pm 3,9$ MPa), tal y como se puede apreciar en la Figura 4.68, lo que puede ser debido a la acumulación de nanopartículas de refuerzo entre las distintas capas de tejido de fibra de carbono tal y como se observó por microscopía óptica (Figura 4.60).

Este resultado está en contradicción con el publicado por Qin y col, quienes consiguen una mejora del 19 % en la resistencia a cortadura interlaminar recubriendo la fibra de carbono con GNPs, en lugar de introducirlas en la matriz polimérica [Qin, 2015]. Li y col. compararon el efecto de refuerzo ejercido por el GO y GNPs sobre las propiedades a cortadura interlaminar [Li, 2016-b]. Para un mismo porcentaje de nanorrefuerzo, los mayores incrementos se obtienen con la adición de GO a la matriz epoxi, lo que atribuyen a una mejor dispersión de estas nanopartículas en la matriz polimérica. Concretamente, con un 0,1 % de GO se consigue un incremento del 11 % en ILSS. Por el contrario, Godara y col. comprobaron que la adición de CNTs, ya sean de pared múltiple o doble, provoca una disminución sistemática de la resistencia a cortadura interlaminar debido a la pobre interacción interfacial [Godara, 2009]. Al contrario de lo que cabría esperar, la caída en ILSS es aún mayor cuando se emplean nanotubos amino funcionalizados, comportamiento que atribuyen a la combinación entre una mayor rigidez de la matriz y una mayor interacción interfase que provoca una excesiva rigidez de la interfase, causando la disminución de la resistencia a cortadura interlaminar.



Al igual que en el caso de los paneles fabricados por LRI, los probetas de los materiales procesados por WLU se observaron por microscopía óptica, lo que permitió confirmar que el modo de fallo en todas las muestras se había producido por cortadura múltiple.

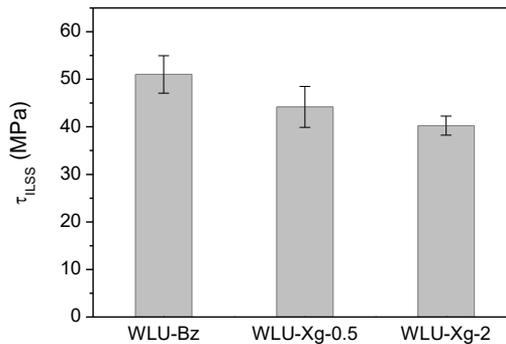


Figura 4.68. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por WLU.

4.3.6. Envejecimiento hidrotérmico de los materiales multiescalares.

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono se utilizan ampliamente en aplicaciones estructurales, especialmente en aquellos sectores en los que el bajo peso es esencial. Durante su puesta en servicio, estos materiales están sometidos a ambientes muy severos de humedad y temperatura que pueden alterar sus propiedades físicas y mecánicas y, por tanto, afectar a su durabilidad. La matriz de los materiales compuestos absorbe humedad hasta alcanzar la saturación por absorción directa, seguido de un proceso de difusión. El coeficiente de difusión está influenciado por la temperatura, la intercara fibra/matriz, así como por el contenido en huecos del laminado [Comer, 2014].

Hasta el momento no existen muchos trabajos científicos que estudien el efecto de la adición de nanorrefuerzos en la durabilidad de los materiales multiescalares, a pesar de que éste es un aspecto crítico cuando se emplean como elementos estructurales en ambientes hostiles. Por el contrario, el número de publicaciones que estudian el efecto de la adición de nanopartículas de refuerzo en la durabilidad de la matriz polimérica es mucho más amplio. Así, algunos investigadores han demostrado que el porcentaje de humedad absorbida por la matriz se puede reducir mediante la incorporación de nanorrefuerzos con carácter hidrofóbico, como es el caso de las nanopartículas de grafeno [*Starkova, 2013-a, Prolongo, 2014-c*]. La elevada área superficial y geometría bidimensional de las GNPs hacen que este nanorrefuerzo sea el candidato perfecto para mejorar las propiedades barrera de los materiales multiescalares.

Por ello, uno de los objetivos de este trabajo es evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de grafeno en las propiedades físico-químicas y mecánicas de los materiales multiescalares cuando estos se someten a envejecimiento hidrotérmico.

4.3.6.1. Absorción de agua y coeficiente de difusión

a) *Laminados fabricados por LRI.*

Las curvas de absorción de agua en función del tiempo de envejecimiento para los dos laminados fabricados por infusión de resina líquida se encuentran recogidas en la Figura 4.69. En ellas se puede observar que las condiciones de equilibrio en ambos materiales se alcanzan después de 1950 horas de envejecimiento y que el porcentaje de agua absorbida es menor en el laminado que contiene el nanorrefuerzo. La cantidad total de agua absorbida en saturación



(M_s) para el laminado con la benzoxacina sin modificar es de 1,05 %, mientras que este valor para el panel que contiene un 0,5 % de GNPs se reduce hasta el 0,98 %. No obstante, es importante señalar que la fibra de carbono no absorbe humedad y que el volumen de fibra presente en cada uno de estos paneles es diferente. Por ello, se normalizaron los resultados para un volumen de fibra del 55 % en los dos materiales y el porcentaje de agua absorbida equivalente fue de 1,16 % para el panel de referencia y 0,99 % para el dopado con grafeno.

La reducción en la cantidad de agua absorbida con la adición del nanorrefuerzo ya se había observado para los materiales nanocompuestos. Así, el porcentaje de agua absorbida para el nanocomposite con un 0,5 % de nanopartículas del tipo GrXg es un 15 % menor que en la benzoxacina neta.

Las curvas de absorción de humedad son lineales en la primera parte del envejecimiento y luego siguen una tendencia asintótica hasta que alcanzan la saturación. Este comportamiento normalmente es indicativo del predominio de un mecanismo de absorción por difusión que sigue la ley de Fick. Por ello, en la primera fase del proceso de absorción, donde $M_t/M_s < 0,6$, el coeficiente de difusión se puede calcular de acuerdo con la ecuación (4.17). El laminado de referencia presenta un coeficiente de difusión de $1,07 \cdot 10^{-8}$ cm²/s, mientras que, en el caso del panel dopado con nanopartículas de grafeno, éste se reduce hasta $9,14 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, lo que presumiblemente está relacionado con la creación de caminos tortuosos por la inclusión de las GNPs, que obstaculizan la difusión de las moléculas de agua [Wang, 2013].

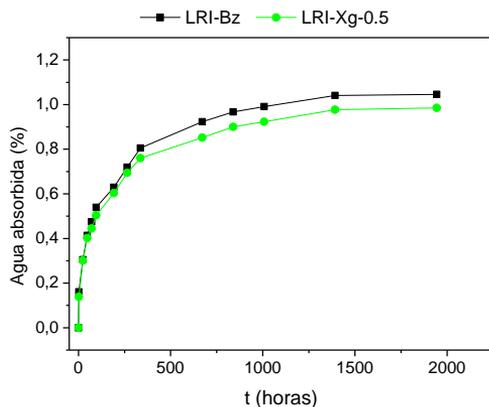


Figura 4.69. Absorción de agua para los materiales multiescalares fabricados por LRI.

b) *Laminados fabricados por WLU.*

La absorción de agua en estos materiales presenta una tendencia más irregular, debido posiblemente a la mayor presencia de porosidad respecto a los fabricados por LRI (Figura 4.70). No obstante, se puede apreciar claramente que, tanto en el laminado de referencia como en el dopado con un 0,5 % de GNPs, la cantidad de agua absorbida es mucho mayor que para el que contiene el 2 % en peso de nanorrefuerzo. Todos los laminados alcanzaron la saturación después de 1400 horas de envejecimiento y, en estas condiciones de equilibrio, la cantidad de agua absorbida fue de 2,64 % para el laminado con benzoxacina sin modificar. Este porcentaje se mantiene prácticamente constante (2,63 %) cuando el panel se dopa con un 0,5 % de nanopartículas de grafeno, mientras que si el porcentaje de nanorrefuerzo aumenta hasta el 2 %, se produce una reducción en la cantidad de agua absorbida hasta el 1,73 %. Teniendo en cuenta que el porcentaje de fibra presente en cada laminado es distinto, se normalizaron los valores de cantidad de agua absorbida para un 55 % de volumen de fibra, lo que resulta en un 2,46 % de agua absorbida para el panel de benzoxacina sin modificar y un 2,36 y 1,58 %



para WLU-Xg-0.5 y WLU-Xg-2 respectivamente. Por tanto, de acuerdo con estos resultados, la adición de un 2 % de GNPs supone una reducción del 36 % en la cantidad de agua absorbida.

A pesar de que durante el envejecimiento la cantidad de agua absorbida presenta fluctuaciones, las curvas muestran un comportamiento Fickiano durante las primeras horas de exposición, como se aprecia por el incremento lineal en la cantidad de agua absorbida con el tiempo. El coeficiente de difusión del panel de referencia es de $1,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor del mismo orden de magnitud que el obtenido para el laminado WLU-Xg-0.5 ($2,22 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), como era de esperar teniendo en cuenta que la cantidad de agua absorbida en ambos paneles es muy semejante. Sin embargo, D disminuye un orden de magnitud, hasta $7,49 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, cuando el porcentaje de nanopartículas en el laminado es del 2 %.

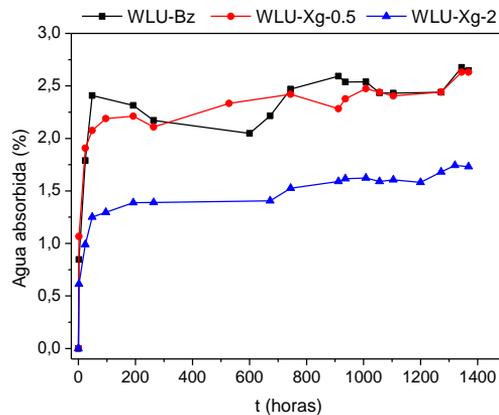


Figura 4.70. Curvas de absorción de agua para los paneles fabricados por WLU.

4.3.6.2. Efecto del envejecimiento en la temperatura de transición vítrea y propiedades termomecánicas.

Una vez alcanzada la saturación de las probetas, todos los paneles fabricados fueron sometidos a ensayos de DMA con objeto de comprobar cómo afecta la absorción de agua, así como la presencia del nanorrefuerzo, a la temperatura de transición vítrea de estos materiales.

a) Laminados fabricados por LRI.

Las Figura 4.71 muestra las curvas de $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ y $\tan\delta$ para los paneles envejecidos tras alcanzar la saturación. La forma de estas curvas es idéntica a las obtenidas para los paneles sin envejecer (Figura 4.50), con la diferencia de para los paneles envejecidos, el máximo de $\tan\delta$ del laminado con GNPs se encuentra desplazado hacia mayores temperaturas respecto al de benzoxacina sin modificar. Los resultados obtenidos en los ensayos de DMA para los paneles envejecidos, junto con los ya se habían determinado para estos materiales sin envejecer, se encuentran recogidos en la Tabla 4.22.

El valor del módulo en estado vítreo apenas se modifica con el envejecimiento y continúa siendo superior para el panel dopado con GNPs. La T_g del panel de referencia en condiciones de saturación se reduce 44 °C respecto al que no se está envejecido, mientras que cuando se añaden GNPs a la matriz esta disminución es ligeramente inferior (40 °C). La absorción de agua provoca la plastificación de la resina y la degradación física de las cadenas poliméricas, que conlleva un adelanto en la transición vítrea del material.

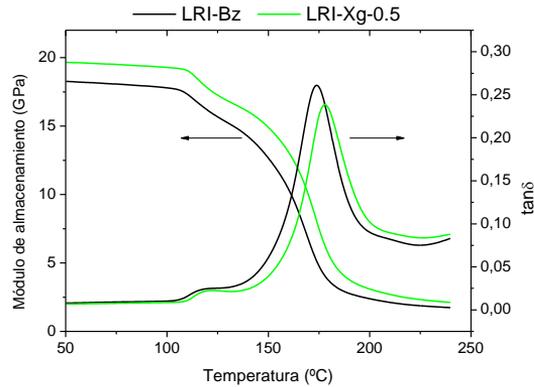


Figura 4.71. Curvas de $E'_{50^{\circ}C}$ y $\tan\delta$ para los laminados envejecidos fabricados por LRI.

El comportamiento de laminados fabricados con una benzoxacina comercial (*Loctite BZ9120 AERO*) después de un envejecimiento por inmersión en agua destilada a 80 °C durante 26 días fue estudiado por Comer y col. La cantidad total de agua absorbida al final del envejecimiento fue del 0,75 % y la temperatura de transición experimentó una reducción de 29 °C respecto al panel secado a 80 °C durante tres horas [Comer, 2014].

Gkikas y col. observaron que la temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos de fibra de carbono y matriz epoxi, tras ser expuestos a un envejecimiento hidrotérmico, aumentaba 20 °C cuando la matriz se dopaba con CNTs. Este incremento es explicado en base al agua enlazada de Tipo II que no actúa como plastificante, sino que favorece la formación de una red de entrecruzamiento secundaria [Gkikas, 2015].

b) Laminados fabricados por WLU.

Las curvas de $\tan\delta$ de los paneles fabricados por WLU después del envejecimiento (Figura 4.72), a diferencia de lo que se había observado para estos materiales sin envejecer (Figura 4.51), presentan dos transiciones. Este fenómeno podría atribuirse a que el agua induce diferentes grados de hinchamiento en diferentes regiones de las muestras [Ivanona, 2000], o bien a que algunas zonas están más plastificadas. El módulo en estado vítreo es claramente superior para los laminados dopados y, en todos los casos, este parámetro apenas se ve afectado por el envejecimiento, ya que los valores que se obtienen condiciones de saturación de humedad son prácticamente los mismos que para los paneles no envejecidos (Tabla 4.22).

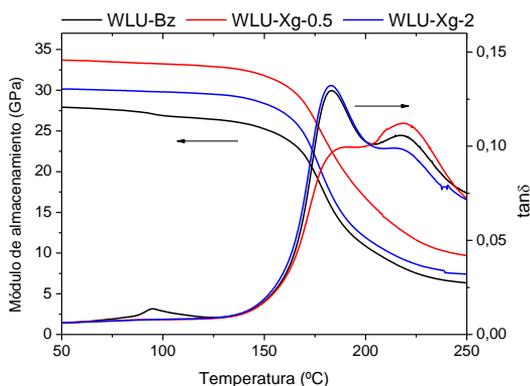


Figura 4.72. Curvas de $E'_{50^\circ\text{C}}$ y $\tan\delta$ para los laminados envejecidos fabricados por WLU.

Por otra parte, se puede apreciar claramente que el envejecimiento hidrotérmico provoca una disminución generalizada de la T_g , determinada como la temperatura correspondiente al valor del primer máximo de $\tan\delta$, en todos los paneles (Tabla 4.22). El descenso más acusado se produce en el laminado con



benzoxacina sin modificar (49 °C), mientras que en los dopados con un 0,5 y 2 % de GNPs esta disminución es ligeramente inferior, 44 °C respectivamente.

Tabla 4.22. Resultados de los ensayos de DMA para todos los materiales multiescalares envejecidos y sin envejecer.

| <i>Panel</i> | <i>Sin envejecer</i> | | <i>Envejecidos</i> | |
|--------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | <i>E' _{50°C} (GPa)</i> | <i>T_g (°C)</i> | <i>E' _{50°C} (GPa)</i> | <i>T_g (°C)</i> |
| LRI-Bz | 17,1 ± 0,3 | 218,0 ± 0,6 | 18,3 ± 0,8 | 173,8 ± 0,1 |
| LRI-Xg-0.5 | 20,3 ± 1,8 | 218,6 ± 0,9 | 19,7 ± 0,4 | 178,1 ± 0,1 |
| WLU-Bz | 28,2 ± 2,4 | 231,1 ± 0,6 | 27,6 ± 0,3 | 182,3 ± 1,2 |
| WLU-Xg-0.5 | 31,1 ± 2,4 | 232,9 ± 0,7 | 32,7 ± 1,0 | 189,8 ± 2,2 |
| WLU-Xg-2 | 30,3 ± 1,2 | 226,6 ± 0,4 | 30,6 ± 0,4 | 182,2 ± 0,5 |

4.3.6.3. Pérdida de propiedades mecánicas a cortadura interlaminar.

Teniendo en cuenta que la resistencia a cortadura interlaminar está dominada por las propiedades de la matriz, es de esperar que la absorción de agua afecte negativamente a esta propiedad. La penetración del agua en el material favorece el hinchamiento de la matriz. Esta expansión volumétrica genera tensiones en el material compuesto y debilita la intercara fibra-matriz, lo que puede promover el despegue entre ambas y disminuir su durabilidad [Sethi, 2015].

a) *Laminados fabricados por LRI.*

Los resultados de los ensayos de cortadura interlaminar para los paneles de LRI envejecidos y sin envejecer están representados en la Figura 4.73. En general, el envejecimiento hidrotérmico apenas modifica los valores de resistencia, que se mantienen prácticamente inalterables, tanto en el laminado de referencia como en el dopado con grafeno. La adición de un 0,5 % de GNPs causa un incremento del 5 % en esta propiedad tanto en los paneles sin envejecer como en los que se encuentran en condiciones de saturación. Estos resultados son consistentes con el hecho de que no existe una diferencia significativa en la cantidad de agua absorbida entre el laminado dopado y sin dopar. Al igual que sucede en este trabajo, Barkoula y col. comprobaron que la inclusión de un 0,5 % de CNTs en una matriz epoxi tampoco afecta a las propiedades a cortadura interlaminar de los CFRP cuando éstos se someten a envejecimiento hidrotérmico [Barkoula, 2013]. En contra, con la adición de un 0,1 % de CNTs a una resina epoxi, Garg y col. consiguieron aumentar un 11 % la resistencia a cortadura interlaminar de los materiales multiescalares fabricados por VARIM después de 121 días de envejecimiento en agua destilada a 25 °C [Garg, 2016].

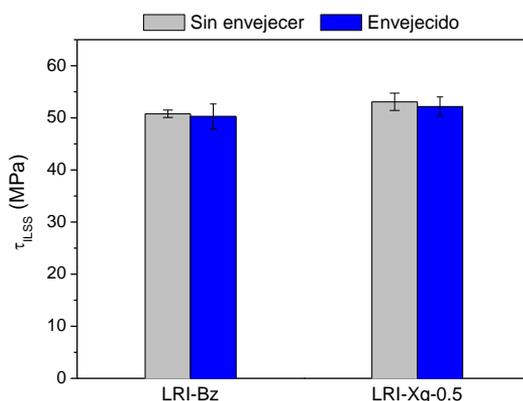


Figura 4.73. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por LRI envejecidos y sin envejecer.



b) *Laminados fabricados por WLU.*

En el caso de los paneles procesados mediante impregnación vía húmeda, el envejecimiento hidrotérmico conlleva una disminución de ILSS en el laminado no modificado (Figura 4.74). Sin embargo, en los materiales dopados no se aprecia este mismo efecto, ya que la resistencia a cortadura después del envejecimiento se mantiene prácticamente constante cuando se añade un 0,5 % de GNPs y aumenta de $41,2 \pm 2,0$ hasta $44,2 \pm 1,1$ MPa cuando la cantidad de nanorrefuerzo es del 2 %. De acuerdo con Zhou y Lucas [Zhou, 1999-a], durante el envejecimiento hidrotérmico coexisten dos tipos de agua enlazada que pueden tener un efecto contrapuesto en las propiedades mecánicas del material. Por un lado, el agua enlazada Tipo I induce la plastificación y el consiguiente hinchamiento de la matriz, lo que provoca una disminución de la resistencia y dureza del material compuesto. Por otra parte, existen otro tipo de moléculas de agua (agua enlazada tipo II) que tienden a construir enlaces complejos con diferentes grupos funcionales (epoxi, amino, etc) sin reaccionar, lo que genera puentes de unión entre segmentos de las cadenas poliméricas dando lugar a un entrecruzamiento secundario que aumenta la adhesión interfacial y conduce a una mejora de las propiedades mecánicas [Garg, 2016]. Este hecho, junto con la relajación de tensiones residuales dentro de la intercara del material compuesto, podrían ser las causas que expliquen el aumento de ILSS en el panel WLU-Xg-2.

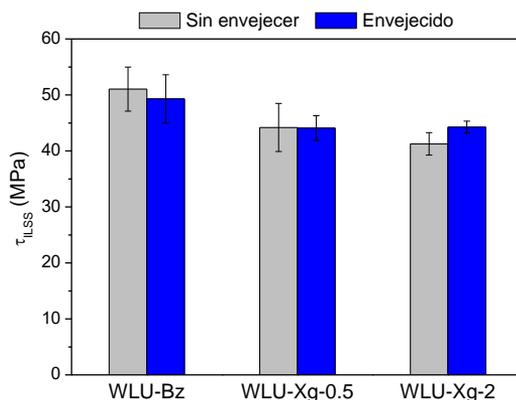
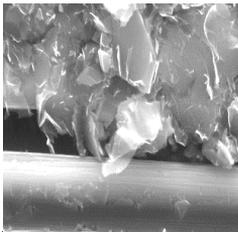


Figura 4.74. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por WLU envejecidos y sin envejecer.

En contra de los que sucede en este trabajo, una notable disminución (entre el 50 y 60 %) en ILSS fue observada por Gkikas y col, tanto para los materiales multiescalares fabricados por impregnación manual sin modificar como para aquellos dopados con CNTs, a pesar de que la cantidad de agua absorbida en el material sin modificar es prácticamente el doble que en los dopados [Gkikas, 2015]. Hsieh y col. estudiaron el efecto de diferentes condiciones de envejecimiento en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con GNPs procesados por apilado manual [Hsieh, 2016]. Los resultados obtenidos mostraron que, cuando el laminado con 0,25 % de nanorrefuerzo se somete a unas condiciones de envejecimiento de alta temperatura y humedad (85 °C y 85 % de humedad relativa), la resistencia a cortadura aumenta un 17 % comparada con el laminado sin modificar. Este incremento fue atribuido a una eliminación de las tensiones internas a altas temperaturas que mejora la estructura de los materiales multiescalares. Sin embargo, para mayores porcentajes de GNPs el aumento en ILSS es más limitado debido, probablemente, a la presencia de aglomerados con baja área superficial que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas, favoreciendo la formación de huecos entre las GNPs y la matriz epoxi. Además, estos clústeres



de nanopartículas interfieren en la transmisión de tensiones, lo que reduce la resistencia a cortadura en la intercara de las capas del material multiescalar.



5. CONCLUSIONES



5. CONCLUSIONES

La principal conclusión de esta investigación es que se ha conseguido fabricar nanocomposites de benzoxacina que, con bajos porcentajes de nanorrefuerzo, presentan una elevada conductividad eléctrica (del orden de 10^{-1} S/m). El empleo de esta resina dopada como matriz para la fabricación de laminados de fibra de carbono mediante técnicas de infusión de resina (LRI), permitiría obtener materiales compuestos multifuncionales con conductividad eléctrica y térmica mejoradas, manteniendo sus propiedades mecánicas (ILSS y tracción) y con una leve mejora de su comportamiento frente al envejecimiento hidrotérmico.

Por otro lado, de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación y la discusión de los mismos, se pueden extraer las conclusiones que se enumeran a continuación sobre los diferentes aspectos estudiados.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO.

- a) La densidad de defectos presentes en la estructura de las nanopartículas tipo GrAv es muy superior a la GrXg, lo que indica una distorsión de los enlaces y un menor tamaño de los dominios sp^2 .

- b) Aunque los dos tipos de GNPs contienen los mismos grupos funcionales oxigenados en su superficie, en las nanopartículas tipo GrXg la presencia de estos es ligeramente superior, lo que probablemente proporcione una mejor interacción interfacial con la matriz benzoxacina.

5.2. NANOCOMPOSITES BENZOXACINA/GNPs.

- a) La aplicación de la calandra resulta eficaz a la hora de obtener una dispersión uniforme de las GNPs. Además, este método de dispersión reduce considerablemente el tamaño de los agregados de nanoláminas grafénicas y provoca una buena exfoliación de las mismas, especialmente en los nanocomposites fabricados con nanopartículas GrAv.
- b) Se ha comprobado que no se produce estratificación de las GNPs por gravedad durante el curado, lo que permite asegurar una distribución homogénea de las mismas en todo el espesor de las muestras de material nanocompuesto.
- c) La adición de GNPs a la benzoxacina no cambia la naturaleza autocatalítica de la reacción de curado, pero aumenta el calor total de reacción. La presencia de nanopartículas de tipo GrXg tiene un efecto catalítico sobre la reacción de curado. Este efecto es más marcado cuando se añade un 2 % en peso de este nanorrefuerzo, ya que se produce una notable disminución de la energía de activación, así como en los tiempos de gelificación y vitrificación.



- d) La conductividad eléctrica se incrementó de 10^{-7} hasta 10^{-1} S/m para los nanocomposites con un 2 % en peso de nanopartículas tipo GrXg. La adición de mayores cantidades de este nanorrefuerzo no provocan un aumento adicional de esta propiedad.
- e) La adición de GNPs a la benzoxacina induce un aumento considerable en su conductividad térmica. El mayor incremento, del 136 %, se obtiene cuando se añaden un 5 % en peso de nanopartículas tipo GrXg.
- f) La temperatura de transición vítrea disminuye con la presencia de GNPs en la benzoxacina, posiblemente debido a la presencia de aglomerados o a una débil interacción entre las nanopartículas y la matriz. Por otra parte, el módulo de almacenamiento en estado vítreo se mantiene prácticamente constante, excepto cuando se añade un 5 % de nanopartículas tipo GrXg que aumenta un 16 %.
- g) La resistencia mecánica de los materiales nanocompuestos aumenta un 40 % cuando se añade un 0,5 % en peso ambos tipos de GNPs. Para todos los nanocomposites, los puntos más débiles que actúan como concentradores de tensiones, son los propios agregados de nanopartículas que tienden a despegarse cuando se someten a una carga.
- h) En general, la adición de GNPs realza la estabilidad térmica de la benzoxacina aumentando tanto su temperatura de degradación como la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de degradación, que aumenta 35 °C cuando se añade un 2 % en peso de nanopartículas tipo GrXg. Este incremento puede ser atribuido al llamado “*tortuous path effect*” que está basado en el efecto barrera que ejercen las GNPs.

- i) La adición de un 2 % en peso de GNPs aumenta la durabilidad de la resina benzoxacina, reduciendo tanto la cantidad de agua absorbida en condiciones de saturación, como el coeficiente de difusión de la misma. Por el contrario, la temperatura de transición vítrea disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, independientemente de la adición de GNPs en la benzoxacina.

5.3. MATERIALES MULTIESCALARES

- a) Los elevados valores de viscosidad, así como los problemas de filtración de la benzoxacina dopada con GNPs impidieron infiltrar con éxito tejidos de fibra de carbono con un 2 % en peso de GrXg.
- b) La adición de nanopartículas de grafeno a la benzoxacina no tiene un efecto notable sobre la temperatura de transición vítrea de los materiales multiescalares. En el panel fabricado por LRI se mantiene prácticamente constante y, sólo en el caso del laminado con un 0,5 % de GNPs procesado por WLU, se observa un ligero aumento de la misma.
- c) La estabilidad térmica de los materiales multiescalares se ve favorecida en el caso del laminado con un 0,5 % de GNPs fabricado por LRI, ya que para los procesados por WLU los posibles efectos de re-aglomeración de las nanopartículas durante el proceso de fabricación provocan una disminución de esta propiedad.



- d) Se ha observado que la conductividad térmica a temperatura ambiente del panel LRI-Xg-0.5 aumenta un 44 % respecto al de benzoxacina sin modificar. Este incremento es mucho más modesto en los laminados procesados por WLU, debido a una mayor presencia de porosidad y un aumento de la resistencia térmica en la intercara matriz/GNPs que reduce el flujo de calor.
- e) El mayor incremento en la conductividad eléctrica se produce a través del espesor de los laminados con un 0,5 % de GNPs fabricados por LRI. Sin embargo, esta propiedad disminuye ligeramente en los paneles de WLU debido a la existencia de regiones entre capas del tejido de carbono con alta concentración de nanorrefuerzo, junto con otras con baja o nula presencia que actúan como resistencias en serie, provocando una disminución de la conductividad eléctrica.
- f) La acumulación de GNPs entre la matriz y las mechas de fibra de carbono disminuye la resistencia a tracción del laminado LRI-Xg-0.5, ya que estos aglomerados de nanopartículas actúan como puntos de iniciación de grietas.
- g) La resistencia a cortadura en el plano aumenta considerablemente en el laminado con un 2 % en peso de GNPs fabricado por WLU debido, posiblemente, al menor contenido en huecos de este laminado.
- h) Los materiales multiescalares fabricados por LRI experimentan un ligero incremento de la resistencia a cortadura interlaminar, especialmente en las regiones más alejadas del punto de inyección de la resina, donde las GNPs actúan como refuerzo de la intercara fibra/matriz reduciendo la concentración de tensiones interlaminares. Por el contrario, en los procesados por WLU las propiedades interlaminares disminuyen a medida que aumenta el contenido de

GNPs. Este comportamiento ha sido atribuido a la acumulación de estas nanopartículas de refuerzo entre las distintas capas de tejido de fibra de carbono.

- i) Al igual que sucede en los materiales nanocompuestos, la presencia de GNPs aumenta la durabilidad de los materiales multiescalares. Los mejores resultados se obtienen para el laminado WLU-Xg-2 que absorbe un 36 % menos de agua y presenta un coeficiente de difusión un orden de magnitud inferior respecto al panel con benzoxacina sin modificar.
- j) El módulo de almacenamiento en estado vítreo apenas se ve afectado por el envejecimiento hidrotérmico. La absorción de agua provoca la plastificación de la resina lo que conlleva una disminución de la temperatura de transición vítrea, si bien esta reducción es menos acusada en los paneles dopados con GNPs.
- k) El envejecimiento hidrotérmico apenas modifica los valores de resistencia a cortadura interlaminar de los laminados de LRI, independientemente de la adición de GNPs a la benzoxacina. Sin embargo, cuando los materiales multiescalares son procesados por impregnación manual vía húmeda, la presencia del nanorrefuerzo en la matriz mejora las propiedades a cortadura de los materiales envejecidos, lo que puede estar relacionado con la relajación de tensiones residuales en el material, así como con la formación de una red de entrecruzamiento secundario entre las moléculas de agua y diferentes grupos funcionales sin reaccionar.



6. TRABAJO FUTURO

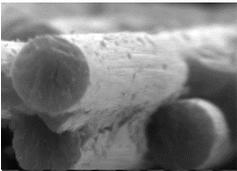


6. TRABAJO FUTURO

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral permiten el desarrollo de nuevas líneas de investigación que den continuación al trabajo realizado. Entre ellas cabe destacar:

- Mejorar el grado de exfoliación de las nanopartículas de grafeno en la matriz polimérica mediante la optimización del método de dispersión. Una de las opciones es estudiar el efecto que tiene la variación en la velocidad y gap de los rodillos de la calandra, así como el número de pasadas. Otra alternativa es combinar la calandra con otros métodos de dispersión, como puede ser la agitación toroidal.
- Evaluar la posibilidad de combinar las nanopartículas de grafeno con otros nanorrefuerzos con objeto de estudiar el efecto sinérgico entre ambos, de tal forma que puedan obtener materiales con propiedades mejoradas.
- Desarrollo de recubrimientos con nanoláminas de grafeno que posean una elevada conductividad térmica y puedan emplearse como sistemas anti-hielo.
- Estudiar vías alternativas al dopado de la resina para la fabricación de materiales compuestos multiescalares. Una de ellas es dopar la fibra con nanopartículas de grafeno con objeto de evitar los problemas de filtrado. Otra opción es el desarrollo de preimpregnados nanorreforzados que permitan la obtención de materiales compuestos con una estructura más homogénea.

- Teniendo en cuenta el carácter higroscópico de las nanopartículas de grafeno, se propone comprobar el efecto que tendría en las propiedades finales de los nanocomposites el secado de las mismas antes de su incorporación a la matriz polimérica.



BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS



BIBLIOGRAFÍA

- Abdalla, 2008 M. Abdalla, D. Dean, P. Robinson, E. Nyairo, *Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification*, *Polymer*, 49 (2008) 3310–3317.
- Achaby, 2013 M. El Achaby, A. Qaiss, *Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes*, *Mater. Des.*, 44 (2013) 81–89.
- Acocella, 2016 M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Maffezzoli, G. Guerra, *Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins*, *RSC Adv*, 6 (2016) 23858–23865.
- Aïssa, 2015 B. Aïssa, N.K. Memon, A. Ali, M.K. Khraisheh, *Recent Progress in the Growth and Applications of Graphene as a Smart Material: A Review*, *Front. Mater.*, 2 (2015) 1-19.
- Alfrey, 1996 T. Alfrey, E.F. Gurnee, W.G. Lloyd, *Diffusion in glassy polymers*, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, 12 (2007) 249–261.
- Alhassan, 2013 S.M. Alhassan, S. Qutubuddin, D.A. Schiraldi, T. Agag, H. Ishida, *Preparation and thermal properties of graphene oxide/main chain benzoxazine polymer*, *Eur. Polym. J.*, 49 (2013) 3825–3833.
- Almanza, 2004 O. Almanza, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. De Saja, *Applicability of the transient plane source method to measure the thermal conductivity of low-density polyethylene foams: Transient Plane Source Method*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 42 (2004) 1226–1234.

- Ambrožič, 2015 R. Ambrožič, U. Šebenik, M. Krajnc, *Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines*, *Polymer*, 76 (2015) 203–212.
- Arza, 2014 C.R. Arza, H. Ishida, F.H.J. Maurer, *Quantifying Dispersion in Graphene Oxide/Reactive Benzoxazine Monomer Nanocomposites*, *Macromolecules*, 47 (2014) 3685–3692.
- Ashori, 2015 A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami, *Preparation and characterization of functionalized graphene oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites*, *Polym. Test.*, 48 (2015) 82–88.
- Bae, 2002 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*, *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (2002) 2196–2204.
- Balandin, 2008 A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, *Nano Lett.*, 8 (2008) 902–907.
- Baltopoulos, 2015 A. Baltopoulos, V. Kostopoulos, *Chapter 14 - Multifunctional carbon nanotube-based nanocomposites for aerospace applications*, in: *Multifunct. Polym. Compos.*, William Andrew Publishing, Oxford, (2015) 448–490.
- Banerjee, 2013 P. Banerjee, J.L. Schmidt, *Electrical conductivity modeling and validation in unidirectional carbon fiber reinforced polymer composites*, in: *Proc. COMSOL Conf.* (2013).
- Barkoula, 2013 N.-M. Barkoula, *Environmental Degradation of Carbon Nanotube Hybrid Aerospace Composites*, in: A. Paipetis, V. Kostopoulos (Eds.), *Carbon Nanotube Enhanc. Aerosp. Compos. Mater.*, Springer Netherlands, Dordrecht (2013) 337–376.



- Bekyarova, 2007 E. Bekyarova, E.T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H.T. Hahn, T.-W. Chou, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Multiscale Carbon Nanotube–Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites*, *Langmuir*, 23 (2007) 3970–3974.
- Bhattacharya, 2016 M. Bhattacharya, *Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers*, *Materials*, 9 (2016) 262.
- Biru, 2016 I. Biru, C.M. Damian, S.A. Gârea, H. Iovu, *Benzoxazine-functionalized graphene oxide for synthesis of new nanocomposites*, *Eur. Polym. J.*, 83 (2016) 244–255.
- Biscoe, 1942 J. Biscoe, B.E. Warren, *An X-Ray Study of Carbon Black*, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 364–371.
- Bland, 2013 S. Bland, *Boeing rolls out first 787-9*. *Reinf Plast*, 57:5 (2013).
- Bland, 2017-a S. Bland, *Carbon fiber market growing at 8%*, *Reinf. Plast.*, 61 (2017) 71–72.
- Bland, 2017-b S. Bland, *Volvo adopts composite part*, *Reinf.Plast.*, 61 (2017) 116,
- Boey, 2000 F.Y.C. Boey, W. Qiang, *Determining the gel point of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) system*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (2000) 1248–1256.
- Bonaccorso, 2012 F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, *Production and processing of graphene and 2d crystals*, *Mater. Today*, 15 (2012) 564–589.
- Bortz, 2011 D.R. Bortz, C. Merino, I. Martin-Gullon, *Mechanical characterization of hierarchical carbon fiber/nanofiber composite laminates*, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, 42 (2011) 1584–1591.

- Bortz, 2012 D.R. Bortz, E.G. Heras, I. Martin-Gullon, *Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites*, *Macromolecules*, 45 (2012) 238–245.
- Botas, 2013 C.Botas, *Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía*, Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, INCAR-CSIC (2013).
- Brouwer, 2003 W. Brouwer, E.C.F.. van Herpt, M. Labordus, *Vacuum injection moulding for large structural applications*, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, 34 (2003) 551–558.
- Burke, 1949 W.J. Burke, *3,4-Dihydro-1,3,2H-benzoxazines. Reaction of psubstituted phenols with N,N-dimethylolamines*, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 609–612.
- Cai, 2015 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.
- Cassettari, 1993 M. Cassettari, G. Salvetti, E. Tombari, S. Veronesi, G.P. Johari, *Calorimetric determination of vitrification time and heat capacity of a thermosetting polymer*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 31 (1993) 199–205.
- Chandrasekaran, 2013 S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte, *Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties*, *Eur. Polym. J.*, 49 (2013) 3878–3888.
- Chapartegui, 2012 M. Chapartegui, N. Markaide, S. Florez, C. Elizetxea, M. Fernandez, A. Santamaria, *Curing of epoxy/carbon nanotubes physical networks*, *Polym. Eng. Sci.*, 52 (2012) 663–670.



- Chatterjee, 2012 S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, *Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites*, Carbon, 50 (2012) 5380–5386.
- Chen, 2010 Z.-R. Chen, Lin Ye, Meng Lu, *Permeability Predictions for Woven Fabric Preforms*, J. Compos. Mater., 44 (2010) 1569–1586.
- Chiu, 2015 F.-C. Chiu, Y.-J. Chen, *Evaluation of thermal, mechanical, and electrical properties of PVDF/GNP binary and PVDF/PMMA/GNP ternary nanocomposites*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 68 (2015) 62–71.
- Choi, 2010 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*, J. Mater. Chem., 20 (2010) 1907.
- Chow, 2012 W.S. Chow, S. Grishchuk, T. Burkhart, J. Karger-Kocsis, *Gelling and curing behaviors of benzoxazine/epoxy formulations containing 4,4'-thiodiphenol accelerator*, Thermochim. Acta, 543 (2012) 172–177.
- Chu, 2013 K. Chu, W. Li, H. Dong, *Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites*, Appl. Phys. A, 111 (2013) 221–225.
- Colonna, 2016 S. Colonna, O. Monticelli, J. Gomez, C. Novara, G. Saracco, A. Fina, *Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites*, Polymer, 102 (2016) 292–300.
- Comer, 2014 A. Comer, D. Ray, G. Clancy, W. Obande, W. Stanley, *Effect of moisture on the mechanical properties of composite laminates manufactured using benzoxazine resin systems for aerospace applications*, SETEC 14 Tampere Conference & Table Top Exhibition, Tampere, Finland (2014).

- Comer, 2014 A.J. Comer , D. Ray, W. Obande, G. Clancy, I. Rosca, W.F. Stanley, *OOA (Out-of-Autoclave) Manufacturing of Benzoxazine Resin-Systems by LRI (Liquid-Resin-Infusion) for Ambient and High Temperature Aerospace Applications*, 35th International Technical Conference & Forum, SAMPE Europe. Porte de Versaille, Paris, 2014.
- Crank, 1994 J.J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford (1994)
- Cui, 2016 Y. Cui, S.I. Kundalwal, S. Kumar, *Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites*, Carbon, 98 (2016) 313–333.
- Del Saz-Orozco, 2016 B. Del Saz-Orozco, D. Ray, A. Kervennic, P.T. McGrail, W.F. Stanley, *Toughening of carbon fibre/polybenzoxazine composites by incorporating polyethersulfone into the interlaminar region*, Mater. Des., 93 (2016) 297–303.
- Deng, 2010 H. Deng, T. Skipa, E. Bilotti, R. Zhang, D. Lellinger, L. Mezzo, Q. Fu, I. Alig, T. Peijs, *Preparation of High-Performance Conductive Polymer Fibers through Morphological Control of Networks Formed by Nanofillers*, Adv. Funct. Mater., 20 (2010) 1424–1432.
- Devillard, 2005 M. Devillard, K.-T. Hsiao, S.G. Advani, *Flow sensing and control strategies to address race-tracking disturbances in resin transfer molding—part II: automation and validation*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 36 (2005) 1581–1589.
- Dreyer, 2010 D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*, Chem Soc Rev, 39 (2010) 228–240.
- Du, 2012 J. Du, H.-M. Cheng, *The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites*, Macromol. Chem. Phys., 213 (2012) 1060–1077.



- Dumas, 2014 L. Dumas, L. Bonnaud, M. Olivier, M. Poorteman, P. Dubois, *High performance benzoxazine/CNT nanohybrid network – An easy and scalable way to combine attractive properties*, Eur. Polym. J., 58 (2014) 218–225.
- Dumas, 2017 L. Dumas, L. Bonnaud, M. Olivier, M. Poorteman, P. Dubois, *Multiscale benzoxazine composites: The role of pristine CNTs as efficient reinforcing agents for high-performance applications*, Compos. Part B Eng., 112 (2017) 57–65.
- Ehrenstein, 2004 G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2004.
- Esmizadeh, 2016 E. Esmizadeh, G. Naderi, A.A. Yousefi, C. Milone, *Investigation of curing kinetics of epoxy resin/novel nanoclay–carbon nanotube hybrids by non-isothermal differential scanning calorimetry*, J. Therm. Anal. Calorim., 126 (2016) 771–784.
- Evans, 2006 J.W. Evans, P.A. Thiel, M.C. Bartelt, *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds*, Surf. Sci. Rep., 61 (2006) 1–128.
- Fan, 2004 Z. Fan, K.-T. Hsiao, S.G. Advani, *Experimental investigation of dispersion during flow of multi-walled carbon nanotube/polymer suspension in fibrous porous media*, Carbon, 42 (2004) 871–876.
- Fernández-Merino, 2010 M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions*, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 6426–6432.
- Ferrari, 2006 A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett., 97 (2006).

- Ferrari, 2007 A.C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, Solid State Commun., 143 (2007) 47–57.
- Flory, 1953 P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell Univ Press (1953)
- Fraga, 2008 I. Fraga, S. Montserrat, J.M. Hutchinson, *Vitrification during the isothermal cure of thermosets: Part I An investigation using TOPEM, a new temperature modulated technique*, J. Therm. Anal. Calorim., 91 (2008) 687–695.
- Friedman, 1965 H.L. Friedman, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry Application to a phenolic plastic*, J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp., 6 (1965) 183–195.
- Fu, 2014 Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo, S.-S. Lu, *Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives*, Int. J. Therm. Sci., 86 (2014) 276–283.
- Gao, 2010 X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design*, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 832–842.
- Gardiner, 2016 *Is the BMW 7 Series the future of autocomposites?*, Composite World (2016), <http://www.compositesworld.com/articles/is-the-bmw-7-series-the-future-of-autocomposites>
- Garg, 2015 M. Garg, S. Sharma, R. Mehta, *Pristine and amino functionalized carbon nanotubes reinforced glass fiber epoxy composites*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 76 (2015) 92–101.
- Garg, 2016 M. Garg, S. Sharma, R. Mehta, *Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning*, J. Mater. Sci., 51 (2016) 8562–8578.



- Geim, 2007 A.K. Geim, K.S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat. Mater., 6 (2007) 183–191.
- Ghaleb, 2014 Z.A. Ghaleb, M. Mariatti, Z.M. Ariff, *Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 58 (2014) 77–83.
- Ghosh, 2007 N.N. Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci, *Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties*, Prog. Polym. Sci., 32 (2007) 1344–1391.
- Gietl, 2006 T.D.-I. Gietl, H.D.-I. Lengsfeld, V.D.-I. Altstädt, *The efficiency of various toughening agents in novel phenolic type thermoset resin systems*, J. Mater. Sci., 41 (2006) 8226–8243.
- Gkikas, 2015 G. Gkikas, D.-D. Douka, N.-M. Barkoula, A.S. Paipetis, *Nano-enhanced composite materials under thermal shock and environmental degradation: A durability study*, Compos. Part B Eng., 70 (2015) 206–214.
- Godara, 2009 A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriar, S.V. Lomov, A.W. van Vuure, L. Gorbatikh, P. Moldenaers, I. Verpoest, *Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites*, Carbon, 47 (2009) 2914–2923.
- Gojny, 2005 F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, *Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 36 (2005) 1525–1535.
- González Carmona, 2010 J. González Carmona, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano, *Electrónica del grafeno*, Investigación y Ciencia, 408 (2010) 42-48.

- González, 2017 C. González, J.J. Vilatela, J.M. Molina-Aldareguía, C.S. Lopes, J. LLorca, *Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends*, Prog. Mater. Sci., 89 (2017) 194–251.
- Gracia-Fernández, 2010 C.A. Gracia-Fernández, P. Davies, S. Gómez-Barreiro, J. López Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, *A vitrification and curing study by simultaneous TMDSC-photocalorimetry*, J. Therm. Anal. Calorim., 102 (2010) 1057–1062.
- Gracia-Fernández, 2011 C. Gracia-Fernández, J. Tarrío-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Gómez-Barreiro, S. Naya, R. Artiaga, *Temperature modulation in PDSC for monitoring the curing under pressure*, J. Therm. Anal. Calorim., 106 (2011) 101–107.
- Green, 2009 K.J. Green, D.R. Dean, U.K. Vaidya, E. Nyairo, *Multiscale fiber reinforced composites based on a carbon nanofiber/epoxy nanophased polymer matrix: Synthesis, mechanical, and thermomechanical behavior*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 40 (2009) 1470–1475.
- Gu, 2011 Y. Gu, Q. Ran, *Chapter 28- Polybenzoxazines/Fiber composites*- Ishida, Hatsuo, in: T. Agag (Ed.), *Handb. Benzoxazine Resins*, Elsevier, Amsterdam (2011) 481–494.
- Gu, 2016 J. Gu, X. Yang, Z. Lv, N. Li, C. Liang, Q. Zhang, *Functionalized graphite nanoplatelets/epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity*, Int. J. Heat Mass Transf., 92 (2016) 15–22.
- Gude, 2011 M.R.Gude, *Adhesivos nanorreforzados de base epoxi para la unión de laminados de fibra de carbono*, Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos (2011).
- Hacaloglu, 2011 J. Hacaloglu, T. Uyar, H. Ishida, *Chapter 14 -Thermal degradation mechanisms of polybenzoxazines*, in: H. Ishida, T. Agag (Eds.), *Handb. Benzoxazine Resins*, Elsevier, Amsterdam (2011) 157–174.



- Harsch, 2008 M. Harsch, F. Herzog, J. Karger-Kocsis, *Cure-induced Normal Force Development in Unfilled and Filled Epoxy Resins*, J. Compos. Mater., 42 (2008) 2299–2309.
- Hashemi, 2016 R. Hashemi, G.J. Weng, *A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings*, Carbon, 96 (2016) 474–490.
- Hicks, 2009 J. Hicks, A. Behnam, A. Ural, *A computational study of tunneling-percolation electrical transport in graphene-based nanocomposites*, Appl. Phys. Lett., 95 (2009) 213103.
- Hida, 2013 S. Hida, T. Hori, T. Shiga, J. Elliott, J. Shiomi, *Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene*, Int. J. Heat Mass Transf., 67 (2013) 1024–1029.
- Higginbotton, 1985 H.P. Higginbottom, *Polymerizable compositions comprising polyamines and poly(dihydrobenzoxazines)*, U.S. Pat. 4, 501, 864 (1985).
- Hoa, 2009 S.V. Hoa, *Principles of the Manufacturing of Composite Materials*, DEStech Publications Inc (2009).
- Hoang, 2011 T. D. Hoang, P. Joonkyu, H. Sang A, A. Muneer, S. Yongho, S. Koo, *Electrical and Thermal Conductivities of Stycast 1266 Epoxy/Graphite Composites*, J. Korean Phys. Soc., 59 (2011) 2760.
- Holly, 1944 F.W. Holly, A.C. Cope, *Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxy benzylamine*, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1875–1879.
- Holmes, 2014 M. Holmes, *Global carbon fibre market remains on upward trend*, Reinf. Plast., 58 (2014) 38–45.

- Hsieh, 2016 T.-H. Hsieh, W.-J. Chen, C.-L. Chiang, M.-Y. Shen, *Environmental aging effect on interlaminar properties of graphene nanoplatelets reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates*, J. Reinf. Plast. Compos., (2016) 1-14.
- Hu, 2014 K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi, V.V. Tsukruk, *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*, Prog. Polym. Sci., 39 (2014) 1934–1972.
- Huang, 2011 J.-M. Huang, M.-F. Tsai, S.-J. Yang, W.-M. Chiu, *Preparation and thermal properties of multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., 122 (2011) 1898–1904.
- Hummers, 1958 W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 1339–1339.
- Ishida, 1995 H. Ishida, Y. Rodriguez, *Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry*, Polymer, 36 (1995) 3151–3158.
- Ishida, 1996 H. Ishida, D.J. Allen, *Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 34 (1996) 1019–1030.
- Ishida, 2001 H. Ishida, D.J. Allen, *Gelation behavior of near-zero shrinkage polybenzoxazines*, J. Appl. Polym. Sci., 79 (2001) 406–417.
- Ishida, 2011 H. Ishida, *Chapter 1 - Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research*, in: Handb. Benzoxazine Resins, Elsevier, Amsterdam (2011) 3–81.
- Istrate, 2014 O.M. Istrate, K.R. Paton, U. Khan, A. O'Neill, A.P. Bell, J.N. Coleman, *Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level*, Carbon, 78 (2014) 243–249.



- Ivanona, 2000 K.. Ivanova, R.. Pethrick, S. Affrossman, *Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy*, Polymer, 41 (2000) 6787–6796.
- Jec, 2017 *Airbus is open for innovation*, Jec Composites Magazine nº 111 (2017)
- Jegoudez, 1986 J. Jegoudez, C. Mazieres, R. Setton, *A study of some alkali metal-furagraphite compounds and of their charge transfer characteristics*, Carbon, 24 (1986) 747–756.
- Jia, 2014 J. Jia, X. Sun, X. Lin, X. Shen, Y.-W. Mai, J.-K. Kim, *Exceptional Electrical Conductivity and Fracture Resistance of 3D Interconnected Graphene Foam/Epoxy Composites*, ACS Nano, 8 (2014) 5774–5783.
- Jiménez-Suárez, 2013 A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, C. Romón, A. Ureña, *Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendring dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes*, Compos. Part B Eng., 43 (2012) 3482–3490.
- Jiménez-Suárez, 2016 A. Jiménez-Suárez, M. Campo, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Ureña, *Effect of filtration in functionalized and non-functionalized CNTs and surface modification of fibers as an effective alternative approach*, Compos. Part B Eng., 94 (2016) 286–291.
- Jubsilp, 2011 C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit, Chapter 7 - Polymerization Kinetics, in: H. Ishida, T. Agag (Eds.), *Handb. Benzoxazine Resins*, Elsevier, Amsterdam (2011) 157–174.
- Kanchanasopa, 2001 M. Kanchanasopa, N. Yanumet, K. Hemvichian, H. Ishida, *The effect of polymerization conditions on the density and Tg of bisphenol-A and hexafluoroisopropylidene-containing olybenzoxazines*, Polym. Polym. Compos. 9 (2001) 367–375.

- Kandare, 2015 E. Kandare, A.A. Khatibi, S. Yoo, R. Wang, J. Ma, P. Olivier, N. Gleizes, C.H. Wang, *Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 69 (2015) 72–82.
- Kim, 2010 H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*, Chem. Mater., 22 (2010) 3441–3450.
- Kim, 2011 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 Eng., 42 (2011) 1257–1261.
- Kim, 2012 J. Kim, H. Im, J. Kim, J. Kim, *Thermal and electrical conductivity of Al(OH)₃ covered graphene oxide nanosheet/epoxy composites*, J. Mater. Sci., 47 (2012) 1418–1426.
- Kim, 2016 H.S. Kim, H.S. Bae, J. Yu, S.Y. Kim, *Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets*, Sci. Rep., 6 (2016).
- Kimura, 2008 H. Kimura, A. Matsumoto, K. Ohtsuka, *Studies on new type of phenolic resin—Curing reaction of bisphenol-A-based benzoxazine with epoxy resin using latent curing agent and the properties of the cured resin*, J. Appl. Polym. Sci., 109 (2008) 1248–1256.
- Kimura, 2009 H. Kimura, A. Matsumoto, K. Ohtsuka, *Glass fiber-reinforced composite based on benzoxazine resin*, J. Appl. Polym. Sci., 114 (2009) 1256–1263.
- Klimek-McDonald, 2015 D.R. Klimek-McDonald, *Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites*, Tesis doctoral, Universidad de Michigan (2015).



- Kostagiannakopoulou, 2016 C. Kostagiannakopoulou, E. Fiamegkou, G. Sotiriadis, V. Kostopoulos, *Thermal Conductivity of Carbon Nanoreinforced Epoxy Composites*, J. Nanomater., (2016).
- Kostopoulos, 2017 V. Kostopoulos, A. Masouras, A. Baltopoulos, A. Vavouliotis, G. Sotiriadis, L. Pambaguian, *A critical review of nanotechnologies for composite aerospace structures*, CEAS Space J., 9 (2017) 35–57.
- Kundin, 2008 K.N. Kundin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*, Nano Lett., 8 (2008) 36-41.
- Künel, 2016 Carbon Composites, *The global CFRP market 2016*, <https://www.carbon-composites.eu/.../cfrp-market-report-ec-2016>.
- Ladani, 2016 R.B. Ladani, S. Wu, A.J. Kinloch, K. Ghorbani, J. Zhang, A.P. Mouritz, C.H. Wang, *Multifunctional properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon*, Mater. Des., 94 (2016) 554–564.
- Lawrence, 2004 J.M. Lawrence, J. Barr, R. Karmakar, S.G. Advani, *Characterization of preform permeability in the presence of race tracking*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 35 (2004) 1393–1405.
- Lee, 2012 I. Lee, J. Wang, G.-H. Kim, J.-H. Park, E.S. Kannan, J.-H. Jang, Y.-U. Kwon, *Reduced graphene oxide produced by rapid-heating reduction and its use in carbon-based field-effect transistors*, J. Appl. Phys., 112 (2012) 033701.
- Lee, 2016 M.-W. Lee, T.-Y. Wang, J.-L. Tsai, *Mechanical properties of nanocomposites with functionalized graphene*, J. Compos. Mater., 50 (2016) 3779–3789.
- Levchik, 2004 S.V. Levchik, E.D. Weil, *Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature*, Polym. Int., 53 (2004) 1901–1929.

- Li, 2016-a Y. Li, H. Zhang, T. Peijs, E. Bilotti, *Graphene Delivery Systems for Hierarchical Fiber Reinforced Composites*, MRS Adv., 1 (2016) 1339–1344.
- Li, 2016-b Y. Li, Y. Zhao, J. Sun, Y. Hao, J. Zhang, X. Han, *Mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/graphene nanosheets/epoxy composite*, Polym. Compos., 37 (2016) 2494–2502.
- Li, 2017 Y. Li, H. Zhang, Z. Huang, E. Bilotti, T. Peijs, *Graphite Nanoplatelet Modified Epoxy Resin for Carbon Fibre Reinforced Plastics with Enhanced Properties*, J. Nanomater., 2017 (2017) 1–10.
- Liao, 2014 K.-H. Liao, S. Aoyama, A.A. Abdala, C. Macosko, *Does Graphene Change Tg of Nanocomposites?*, Macromolecules, 47 (2014) 8311–8319.
- Lin, 2006 L.-Y. Lin, J.-H. Lee, C.-E. Hong, G.-H. Yoo, S.G. Advani, *Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)*, Compos. Sci. Technol., 66 (2006) 2116–2125.
- Lin, 2015 Y. Lin, C.A. Stone, S.J. Shaw, M. Song, *Preparation and characterization of benzoxazine based nanocomposites: Comprehensive study in curing kinetics and enhanced thermal stabilities*, J. Appl. Polym. Sci., 132 (2015) n/a-n/a.
- Liu, 2000 X. Liu, Y. Gu, *Study on the volumetric change during ring-opening polymerization of benzoxazines*, Acta. Polym. Sinica. (2000) 612–619.
- Liu, 2012 W.-W. Liu, B.-Y. Xia, X.-X. Wang, J.-N. Wang, *Exfoliation and dispersion of graphene in ethanol-water mixtures*, Front. Mater. Sci., 6 (2012) 176–182.
- Liu, 2014 Y. Liu, C. Liao, Z. Hao, X. Luo, S. Jing, M. Run, *The polymerization behavior and thermal properties of benzoxazine based on o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl methane*, React. Funct. Polym., 75 (2014) 9–15.



- Lucio, 2014 B. Lucio, J.L. de la Fuente, *Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane*, *Thermochim. Acta*, 596 (2014) 6–13.
- Maggana, 1999 C. Maggana, P. Pissis, *Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 37 (1999) 1165–1182.
- Mahmoud, 2011 W.E. Mahmoud, *Morphology and physical properties of poly(ethylene oxide) loaded graphene nanocomposites prepared by two different techniques*, *Eur. Polym. J.*, 47 (2011) 1534–1540.
- Maio, 2015 A. Maio, R. Fucarino, R. Khatibi, S. Rosselli, M. Bruno, R. Scaffaro, *A novel approach to prevent graphene oxide re-aggregation during the melt compounding with polymers*, *Compos. Sci. Technol.*, 119 (2015) 131–137.
- Malekpour, 2014 H. Malekpour, K.-H. Chang, J.-C. Chen, C.-Y. Lu, D.L. Nika, K.S. Novoselov, A.A. Balandin, *Thermal Conductivity of Graphene Laminate*, *Nano Lett.*, 14 (2014) 5155–5161.
- Mao, 2012 S. Mao, H. Pu, J. Chen, *Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress*, *RSC Adv.*, 2 (2012) 2643.
- Martin-Gallego, 2013 M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, *Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites*, *Eur. Polym. J.*, 49 (2013) 1347–1353.
- Mathur, 2008 R.B. Mathur, S. Chatterjee, B.P. Singh, *Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties*, *Compos. Sci. Technol.*, 68 (2008) 1608–1615.
- Mauro, 2014 M. Mauro, M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Maffezzoli, G. Guerra, *Catalytic activity of graphite-based nanofillers on cure reaction of epoxy resins*, *Polymer*, 55 (2014) 5612–5615.

- Mazumdar, 2001 S.K. Mazumdar, *Composites Manufacturing. Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press Inc (2001).
- Mazumdar, 2017 S. Mazumdar, D. Karthikeyan, D. Pichler, M. Benevento, R. Frassine, *State of the Composites Industry Report for 2017*, Composite Manufacturing magazine (2017)
- Mermin, 1968 N.D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Phys. Rev., 176 (1968) 250–254.
- Milev, 2008 A. Milev, M. Wilson, G.S.K. Kannangara, N. Tran, *X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite*, Mater. Chem. Phys., 111 (2008) 346–350.
- Miller, 2010 S.G. Miller, J.L. Bauer, M.J. Maryanski, P.J. Heimann, J.P. Barlow, J.-M. Gosau, R.E. Allred, *Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites*, Compos. Sci. Technol., 70 (2010) 1120–1125.
- Miracle, 2001 D.B. Miracle, S. L. Donaldson, *ASM Handbook Volume 21: Composites*, ASM Internacional (2001).
- Monshi, 2012 A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*, World J. Nano Sci. Eng., 02 (2012) 154–160.
- Montazeri, 2016 A. Montazeri, D. Madah, N.K. Shormasti, *The comparison of cure behavior of epoxy and multi-wall carbon nanotube/epoxy composites*, J. Therm. Anal. Calorim., 124 (2016) 1441–1448.
- Monti, 2013 M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J.M. Kenny, *Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 46 (2013) 166–172.



- Montserrat, 1991 S. Montserrat, *Vitrification and physical ageing on isothermal curing of an epoxy resin*, J. Therm. Anal., 37 (1991) 1751–1758.
- Montserrat, 2003 S. Montserrat, F. Roman, P. Colomer, *Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin*, Polymer, 44 (2003) 101–114.
- Moriche, 2015 R. Moriche, *Desarrollo de sensores estructurales de resinas epoxi basados en nanopartículas de grafeno*, Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos (2015).
- Moriche, 2016-a R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, A. Ureña, *Electrically conductive functionalized-GNP/epoxy based composites: From nanocomposite to multiscale glass fibre composite material*, Compos. Part B Eng., 98 (2016) 49–55.
- Moriche, 2016-b R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, F.J. Chamizo, A. Ureña, *Thermal conductivity and lap shear strength of GNP/epoxy nanocomposites adhesives*, Int. J. Adhes. Adhes., 68 (2016) 407–410.
- Nash, 2015 N.H. Nash, D. Ray, T.M. Young, W.F. Stanley, *The influence of hydrothermal conditioning on the Mode-I, thermal and flexural properties of Carbon/Benzoxazine composites with a thermoplastic toughening interlayer*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 76 (2015) 135–144.
- Nash, 2016-a N.H. Nash, T.M. Young, W.F. Stanley, *An investigation of the damage tolerance of carbon/Benzoxazine composites with a thermoplastic toughening interlayer*, Compos. Struct., 147 (2016) 25–32.
- Nash, 2016-b N.H. Nash, T.M. Young, W.F. Stanley, *The influence of a thermoplastic toughening interlayer and hydrothermal conditioning on the Mode-II interlaminar fracture toughness of Carbon/Benzoxazine composites*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 81 (2016) 111–120.

- Ning, 1994 X. Ning, H. Ishida, *Phenolic materials via ring-opening polymerization-synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 32 (1994) 1121–1129.
- Nogueira, 2001 P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, *Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system*, J. Appl. Polym. Sci., 80 (2001) 71–80.
- Novoselov, 2004 K.S. Novoselov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, 306 (2004) 666–669.
- Novoselov, 2005 K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci., 102 (2005) 10451–10453.
- Novoselov, 2012 K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, *A roadmap for graphene*, Nature, 490 (2012) 192–200.
- Olowojoba, 2016 G.B. Olowojoba, 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*, Appl. Nanosci., 6 (2016) 1015–1022.
- Papageorgiou, 2017 D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*, Prog. Mater. Sci., 90 (2017) 75–127.
- Papanicolaou, 2006 G.C. Papanicolaou, T.V. Kosmidou, A.S. Vatalis, C.G. Delides, *Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system*, J. Appl. Polym. Sci., 99 (2006) 1328–1339.
- Park, 2010 H.J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skákalová, *Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition*, Carbon, 48 (2010) 1088–1094.



- Pathak, 2016 A.K. Pathak, M. Borah, A. Gupta, T. Yokozeki, S.R. Dhakate, *Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites*, Compos. Sci. Technol., 135 (2016) 28–38.
- Pegoretti, 2016 A. Pegoretti, H. Mahmood, D. Pedrazzoli, K. Kalaitzidou, *Improving fiber/matrix interfacial strength through graphene and graphene-oxide nano platelets*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 139 (2016) 012004.
- Pei, 2012 S. Pei, H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*, Carbon, 50 (2012) 3210–3228.
- Pérez-Maqueda, 2006 L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, *Combined Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A Powerful Tool for the Simultaneous Determination of Kinetic Parameters and the Kinetic Model without Previous Assumptions on the Reaction Mechanism*, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 12456–12462.
- Phiri, 2017 J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, *General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites*, Mater. Sci. Eng. B, 215 (2017) 9–28.
- Plengudomkit, 2016 R. Plengudomkit, M. Okhawilai, S. Rimdusit, *Highly filled graphene-benzoxazine composites as bipolar plates in fuel cell applications*, Polym. Compos., 37 (2016) 1715–1727.
- Pochiraju, 2012 K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoeppner, eds., *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*, Springer US, Boston, MA (2012).
- Potts, 2011 J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer, 52 (2011) 5–25.
- Prime, 1981 R.B. Prime, *Thermal characterization of polymeric materials: Thermosets*, Ed. A. Turi, Academic Press (1981).

- Prolongo, 2013-a S.G. Prolongo, R. Moriche, M. Sánchez, A. Ureña, *Self-stratifying and orientation of exfoliated few-layer graphene nanoplatelets in epoxy composites*, Compos. Sci. Technol., 85 (2013) 136–141.
- Prolongo, 2013-b 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.
- Prolongo, 2014-a S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, B.G. Melitón, M. Campo, A. Ureña, *Optimum Dispersion Technique of Carbon Nanotubes in Epoxy Resin as a Function of the Desired Behaviour*, J. Nano Res., 26 (2014) 177–186.
- Prolongo, 2014-b S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña, *Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites*, Eur. Polym. J., 53 (2014) 292–301.
- Prolongo, 2014-c S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña, *Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins*, Eur. Polym. J., 61 (2014) 206–214.
- Prolongo, 2016 M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Masegosa, S.G. Prolongo, *Influence of graphene nanoplatelets on curing and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites*, J. Therm. Anal. Calorim., 125 (2016) 629–636.
- Qin, 2015 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.
- Qiu, 2007 J. Qiu, C. Zhang, B. Wang, R. Liang, *Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites*, Nanotechnology, 18 (2007) 275708.



- Qui, 2011 S. L. Qui, C. S. Wang, Y. T. Wang, C. G. Liu, X. Y. Chen, H. F. Xie, Y.A. Huang, R. S. Cheng . *Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin*. Express Polym Lett, 5 (2011), 809-818.
- Raccichini, 2015 R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *The role of graphene for electrochemical energy storage*, Nat. Mater., 14 (2015) 271–279.
- Rachmadini, 2010 Y. Rachmadini, V.B.C. Tan, T.E. Tay, *Enhancement of Mechanical Properties of Composites through Incorporation of CNT in VARTM - A Review*, J. Reinf. Plast. Compos., 29 (2010) 2782–2807.
- Ran, 2009 Q. Ran, P. Li, C. Zhang, Y. Gu, *Chemorheology and Curing Kinetics of a New RTM Benzoxazine Resin*, J. Macromol. Sci. Part A, 46 (2009) 674–681.
- Reia da Costa, 2012 E.F. Reia da Costa, A.A. Skordos, I.K. Partridge, A. Rezai, *RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre composites*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 43 (2012) 593–602.
- Reina, 2009 A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*, Nano Lett., 9 (2009) 30–35.
- Reiss, 1985 G. Reiss, J.M. Schwob, G. Guth, M. Roche, B. Lande, in: B.M. Culbertson, J.E. McGrath (Eds.), *Advances in Polymer Synthesis*, Plenum, New York, 1985, pp. 27–49.
- Ren, 2015 S. Ren, X. Yang, X. Zhao, Y. Zhang, W. Huang, *Kinetics and properties of diethyltoluenediamine type benzoxazine-cured diglycidyl ether of bisphenol-A*, Thermochim. Acta, 616 (2015) 33–41.
- Revathi, 2016 R. Revathi, P. Prabunathan, M. Kumar, M. Alagar, *Studies on graphene oxide–reinforced polybenzoxazine nanocomposites*, High Perform. Polym., 28 (2016) 425–435.

- Rimdusit, 2011 S. Rimdusit, C. Jubsilp, P. Kunopast, W. Bangsen, *Chapter 6 - Chemorheology of Benzoxazine-based Resins A2* - Ishida, Hatsuo, in: T. Agag (Ed.), *Handb. Benzoxazine Resins*, Elsevier, Amsterdam, 2011: pp. 143–155.
- Russell, 1993 J.D Russell, *Cure Shrinkage of Thermoset Composites*, SAMPE Q. Soc. Aerosp. Mater. Process Eng. U. S., 24:2 (1993).
- Ryu, 2014 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*, Eur. Polym. J., 52 (2014) 88–97.
- Sadeghian, 2006 R. Sadeghian, S. Gangireddy, B. Minaie, K.-T. Hsiao, *Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance*, Compos. Part Appl. Sci. Manuf., 37 (2006) 1787–1795.
- Saikia, 2009 B.K. Saikia, R.K. Boruah, P.K. Gogoi, *A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal*, J. Chem. Sci., 121 (2009) 103–106.
- Santhosh Kumar, 2006 K.S. Santhosh Kumar, C.P. Reghunadhan Nair, K.N. Ninan, *Rheokinetic investigations on the thermal polymerization of benzoxazine monomer*, Thermochim. Acta, 441 (2006) 150–155.
- Schlesing, 2004 W. Schlesing, M. Buhk, M. Osterhold, *Dynamic mechanical analysis in coatings industry*, Prog. Org. Coat., 49 (2004) 197–208.
- Schreiber, 1973 H. Schreiber, *German Offen*, 2 (1973) 255-504.
- Sengupta, 2011 R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, Prog. Polym. Sci., 36 (2011) 638–670.



- Sethi, 2015 S. Sethi, B.C. Ray, *Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability*, Adv. Colloid Interface Sci., 217 (2015) 43–67.
- Seyhan, 2009 A.T. Seyhan, Z. Sun, J. Deitzel, M. Tanoglu, D. Heider, *Cure kinetics of vapor grown carbon nanofiber (VGCNF) modified epoxy resin suspensions and fracture toughness of their resulting nanocomposites*, Mater. Chem. Phys., 118 (2009) 234–242.
- Shen, 1996 S.B. Shen, H. Ishida, *Development and characterization of high-performance polybenzoxazine composites*, Polym. Compos., 17 (1996) 710–719.
- Shen, 2009 J. Shen, Y. Hu, M. Shi, X. Lu, C. Qin, C. Li, M. Ye, *Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets*, Chem. Mater., 21 (2009) 3514–3520.
- Shen, 2011 B. Shen, W. Zhai, C. Chen, D. Lu, J. Wang, W. Zheng, *Melt Blending In situ Enhances the Interaction between Polystyrene and Graphene through π - π Stacking*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3 (2011) 3103–3109.
- Shin, 2015 Y.C. Shin, E. Novin, H. Kim, *Electrical and thermal conductivities of carbon fiber composites with high concentrations of carbon nanotubes*, Int. J. Precis. Eng. Manuf., 16 (2015) 465–470.
- Singh, 2011 V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*, Prog. Mater. Sci., 56 (2011) 1178–1271.
- Stankovich, 2007 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 (2007) 1558–1565.

- Starkova, 2013-a O. Starkova, S. Chandrasekaran, L.A.S.A. Prado, F. Tölle, R. Mülhaupt, K. Schulte, *Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites*, Polym. Degrad. Stab., 98 (2013) 519–526.
- Starkova, 2013-b O. Starkova, S.T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich, *Water transport in epoxy/MWCNT composites*, Eur. Polym. J., 49 (2013) 2138–2148.
- Tang, 2013 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.
- Teng, 2011 C.-C. Teng, C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, T.-M. Lee, *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*, Carbon, 49 (2011) 5107–5116.
- Umer, 2015 R. Umer, Y. Li, Y. Dong, H.J. Haroosh, K. Liao, *The effect of graphene oxide (GO) nanoparticles on the processing of epoxy/glass fiber composites using resin infusion*, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 81 (2015) 2183–2192.
- Valentini, 2004 L. Valentini, I. Armentano, D. Puglia, J.M. Kenny, *Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy*, Carbon, 42 (2004) 323–329.
- Vallés, 2014 C. Vallés, R.J. Young, D.J. Lomax, I.A. Kinloch, *The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide*, J. Mater. Sci., 49 (2014) 6311–6320.
- Verdejo, 2011 R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, *Graphene filled polymer nanocomposites*, J. Mater. Chem., 21 (2011) 3301–3310.
- Vrentas, 2003 J.S. Vrentas, C.M. Vrentas, *Diffusion in glassy polymers*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 41 (2003) 785–788.



- Vyazovkin, 2011 S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*, *Thermochim. Acta*, 520 (2011) 1–19.
- Wajid, 2013 A.S. Wajid, H.S.T. Ahmed, S. Das, F. Irin, A.F. Jankowski, M.J. Green, *High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties*, *Macromol. Mater. Eng.*, 298 (2013) 339–347.
- Wan, 2016 M. Wan, R.R. Yadav, D. Singh, M. Sridhar Panday, V. Rajendran, *Temperature dependent ultrasonic and thermo-physical properties of polyaniline nanofibers reinforced epoxy composites*, *Compos. Part B Eng.*, 87 (2016) 40–46.
- Wang, 2013 B. Wang, X. Zhou, J. Yin, L. Wang, *Investigation on some matrix-dominated properties of hybrid multiscale composites based on carbon fiber/carbon nanotube modified epoxy*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013) 990–996.
- Wang, 2015 F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites*, *J. Mater. Sci.*, 50 (2015) 1082–1093.
- Wang, 2016-a F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the morphology and properties of epoxy resins*, *High Perform. Polym.*, 28 (2016) 525–536.
- Wang, 2016-b M. Wang, X. Xu, J. Ji, Y. Yang, J. Shen, M. Ye, *The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin*, *Compos. Part B Eng.*, 107 (2016) 1–8.
- Wang, 2016-c F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *Size effect of graphene nanoplatelets on the morphology and mechanical behavior of glass fiber/epoxy composites*, *J. Mater. Sci.*, 51 (2016) 3337–3348.

- Ware, 2007 G. Ware, Y.B. Park, C. Zhang, Z. Liang, B. Wang, *Processing and characterization of epoxy/carbon fiber/carbon nanotube multiscale composites fabricated using VARTM*, International SAMPE Technical conference (2007), Cincinnati, Ohio
- Wei, 2015 J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam, *Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites*, J. Nanomater., 2015 (2015) 1–12.
- Winter, 1987 H.H. Winter, *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' - G'' crossover?*, Polym. Eng. Sci., 27 (1987) 1698–1702.
- Xiang, 2005 H. Xiang, H. Ling, J. Wang, L. Song, Y. Gu, *A novel high performance RTM resin based on benzoxazine*, Polym. Compos., 26 (2005) 563–571.
- Xie, 2004 H. Xie, B. Liu, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng, *Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 42 (2004) 3701–3712.
- Xiong, 2011 X. Xiong, P. Chen, J. Zhang, Q. Yu, B. Wang, *Cure kinetics and thermal properties of novel bismaleimide containing phthalide cardo structure*, Thermochim. Acta, 514 (2011) 44–50.
- Xu, 2013 M. Xu, J. Hu, X. Zou, M. Liu, S. Dong, Y. Zou, X. Liu, *Mechanical and thermal enhancements of benzoxazine-based GF composite laminated by in situ reaction with carboxyl functionalized CNTs*, J. Appl. Polym. Sci., 129 (2013) 2629–2637.
- Xu, 2016 P. Xu, P. Cong, Z. Gao, M. Du, Z. Wang, X. Su, X. Zhao, *High performance graphene oxide-modified polybenzoxazine resin*, Polym. Compos., 37 (2016) 1507–1514



- Yagci, 2009 Y. Yagci, B. Kiskan, N.N. Ghosh, *Recent advancement on polybenzoxazine—A newly developed high performance thermoset*, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem., 47 (2009) 5565–5576.
- Yamasaki, 2014 H. Yamasaki, S. Morita, *Identification of the epoxy curing mechanism under isothermal conditions by thermal analysis and infrared spectroscopy*, J. Mol. Struct., 1069 (2014) 164–170.
- Yang, 2011 S.-Y. Yang, W.-N. Lin, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, S.-M. Li, Y.-S. Wang, *Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites*, Carbon, 49 (2011) 793–803.
- Yang, 2013 X. Yang, Z. Wang, M. Xu, R. Zhao, X. Liu, *Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet*, Mater. Des., 44 (2013) 74–80.
- Yasmin, 2006 A. Yasmin, J.-J. Luo, I.M. Daniel, *Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites*, Compos. Sci. Technol., 66 (2006) 1182–1189.
- Yoo, 2014 B.M. Yoo, H.J. Shin, H.W. Yoon, H.B. Park, *Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers*, J. Appl. Polym. Sci., 131 (2014) n/a-n/a.
- Young, 1991 R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to polymers* (second ed.), Chapman & Hall (1991).
- Young, 2012 R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*, Compos. Sci. Technol., 72 (2012) 1459–1476.
- Yu, 2014 G. Yu, P. Wu, *Effect of chemically modified graphene oxide on the phase separation behaviour and properties of an epoxy/polyetherimide binary system*, Polym Chem, 5 (2014) 96–104.

- Yue, 2014 L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower, *Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects*, Carbon, 78 (2014) 268–278.
- Zaman 2012-b I. Zaman, H.-C. Kuan, J. Dai, N. Kawashima, A. Michelmore, A. Sovi, S. Dong, L. Luong, J. Ma, *From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites*, Nanoscale, 4 (2012) 4578.
- Zaman, 2011 I. Zaman, T.T. Phan, H.-C. Kuan, Q. Meng, L.T. Bao La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma, *Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength*, Polymer, 52 (2011) 1603–1611.
- Zaman, 2012-a I. Zaman, H.-C. Kuan, Q. Meng, A. Michelmore, N. Kawashima, T. Pitt, L. Zhang, S. Gouda, L. Luong, J. Ma, *A Facile Approach to Chemically Modified Graphene and its Polymer Nanocomposites*, Adv. Funct. Mater., 22 (2012) 2735–2743.
- Zeng, 2013 M. Zeng, J. Wang, R. Li, J. Liu, W. Chen, Q. Xu, Y. Gu, *The curing behavior and thermal property of graphene oxide/benzoxazine nanocomposites*, Polymer, 54 (2013) 3107–3116.
- Zhang, 2010 J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Reduction of graphene oxide via L -ascorbic acid*, Chem Commun, 46 (2010) 1112–1114.
- Zhang, 2012 X. Zhang, X. Fan, C. Yan, H. Li, Y. Zhu, X. Li, L. Yu, *Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4 (2012) 1543–1552.
- Zhang, 2017 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



- Zhou, 1999-a J. Zhou, J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin Part I: the nature of water in epoxy*, Polymer, 40 (1999) 5505–5512.
- Zhou, 1999-b J. Zhou, J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin Part II: variations of glass transition temperature*, Polymer, 40 (1999) 5513–5522.
- Zhou, 2009 T. Zhou, X. Wang, X. Liu, D. Xiong, *Influence of multi-walled carbon nanotubes on the cure behavior of epoxy-imidazole system*, Carbon, 47 (2009) 1112–1118.
- Zhou, 2015 T. Zhou, S. Nagao, T. Sugahara, H. Koga, M. Nogi, K. Sukanuma, T.T. Nge, Y. Nishina, *Facile identification of the critical content of multi-layer graphene oxide for epoxy composite with optimal thermal properties*, RSC Adv, 5 (2015) 20376–20385.
- Zhou, 2016 T. Zhou, F. Liu, K. Sukanuma, S. Nagao, *Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics*, RSC Adv, 6 (2016) 20621–20628.
- Zou, 2008 C. Zou, J.C. Fothergill, S.W. Rowe, *The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 15 (2008) 106–117.
- Zúñiga, 2014 C. Zúñiga, L. Bonnaud, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, P. Dubois, *Convenient and solventless preparation of pure carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites with low percolation threshold and improved thermal and fire properties*, J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 6814.



ANEXOS

ANEXO I: INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Demanda global de CFRP en miles de toneladas..... | 4 |
| Figura 1.2. Porcentaje de ingresos que generan los CFRP por aplicación..... | 4 |
| Figura 1.3. Número de publicaciones por año sobre el grafeno usando “graphene” como palabra clave en Web of Science..... | 8 |
| Figura 1.4. Estructura del grafeno..... | 8 |
| Figura 1.5. Grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono..... | 9 |
| Figura 1.6. Bandas electrónicas de metales, aislantes, semiconductores y grafeno..... | 10 |
| Figura 1.7. Métodos de producción de grafeno más comunes evaluados en términos de calidad del grafeno obtenido (G), coste de producción (C; un valor bajo se corresponde con un alto coste de producción), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y)..... | 12 |
| Figura 1.8. Estructura de las nanopartículas de grafeno..... | 13 |
| Figura 1.9. Síntesis de GNPs mediante oxidación del grafito y posterior reducción del óxido de grafeno..... | 14 |

Figura 1.10. Representación esquemática de un nanocomposite exfoliado..... 15

Figura 1.11. Esquema de un material multiescalar formado por un refuerzo de fibra continua y una matriz nanorreforzada..... 19

Figura 1.12. Esquema de las posibles vías de incorporación del nanorrefuerzo en la fabricación de materiales multiescalares..... 20

Figura 1.13. Evolución del número de publicaciones sobre resinas tipo benzoxacina entre 1997 y 2016..... 24

Figura 1.14. Estructura de la molécula de benzoxacina..... 25

Figura 1.15. Reacción de polimerización de las resinas tipo benzoxacina...27

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Tejidos de fibra de carbono empleados para la fabricación de materiales compuestos..... 48

Figura 3.2. Ciclo de curado de la resina benzoxacina.....50

Figura 3.3. Esquema de los distintos nanocomposites empleados.....50

Figura 3.4. Montaje para el proceso de infusión de resina líquida.....53

Figura 3.5. Fabricación por LRI: (a) Omega de distribución y conformado con el tejido pelable y film desmoldeante; (b) bolsa de vacío final..... 54

Figura 3.6. Proceso de apilado húmedo: (a) impregnación de la fibra de carbono con la resina y (b) bolsa de vacío para la compactación..... 56



Figura 3.7. Bolsa de vacío para el curado del laminado..... 57

Figura 3.8. Imagen de una muestra de GNPs.....62

Figura 3.9. (a) Sensor Hot Disk embebido en kapton, (b) Soporte para las muestras..... 68

Figura 3.10. Esquema de las probetas empleadas para los ensayos de tracción.....69

Figura 3.11. Posibles modos de fallo en el ensayo de cortadura interlaminar..... 71

Figura 3.12. Kit de densidades para el cálculo del volumen de fibra, resina y huecos.....75

Figura 3.13. Esquema del dispositivo empleado para la medida de la conductividad eléctrica de la benzoxacina y los nanocomposites..... 77

Figura 3.14. Dispositivos para la medida de la conductividad eléctrica en los materiales compuestos.....78

Figura 3.15. Ejemplo de registro C-Scan..... 80

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1. Difractograma de las nanopartículas de grafeno..... 84

Figura 4.2. Espectroscopía Raman de las nanopartículas de grafeno (a) GrXg y (b) GrAv..... 87

Figura 4.3. Micrografías SEM y TEM en las que se muestra: (a,b) tamaño lateral de GrXg y GrAv; (c,d) tendencia natural de las láminas grafénicas a arrugarse y apilarse y (e,f) espesor de las nanopartículas para GrXg y GrAv respectivamente..... 89

Figura 4.4. TGA de los dos tipos de nanopartículas de grafeno bajo flujo de nitrógeno..... 91

Figura 4.5. Espectros de infrarrojo de GrXg y GrAv..... 92

Figura 4.6. Imágenes de microscopía óptica de transmisión para BzGrXg-2 (izda) y BzGrAv-2 (drcha) sin curar: (a,b) antes de la aplicación de la calandra y (c,d) después de los ciclos de calandra..... 94

Figura 4.7. Patrones de DRX de los nanocomposites con un 0,5 y 2 % en peso de GrXg y GrAv..... 95

Figura 4.8. Difractogramas de la cara superior e inferior de los nanocomposites curados con un 0,5 y 2 % de GrXg y GrAv..... 97

Figura 4.9. Imágenes de microscopía óptica de la cara superior e inferior de los nanocomposites con un 2 % en peso de (a,b) GrXg y (c,d) GrAv..... 98

Figura 4.10. Micrografías FEG-SEM de (a) benzoxacina sin dopar y sus nanocomposites: (b,d) BzGrXg-2; (c,e) BzGrAv-2 y (f) BzGrXg-0.5..... 100

Figura 4.11. Imágenes de TEM de los nanocomposites: (a,c,e) BzGrXg-2 y (b,d,f) BzGrAv-2..... 101

Figura 4.12. Termogramas de la benzoxacina a diferentes velocidades de calentamiento..... 106

Figura 4.13. DSC dinámicos para la benzoxacina y los nanocomposites a velocidades de calentamiento de (a) 2 °C/min y (b) 10 °C/min..... 107

Figura 4.14. Conversión frente a la temperatura para la benzoxacina y distintos nanocomposites a velocidad de calentamiento de 10 °C/min: (a) gráfico general, (b) ampliación de la zona señalada..... 111

Figura 4.15. Curvas de (a) Kissinger y Ozawa, (b) Flynn-Wall-Ozawa para el cálculo de la energía de activación de la resina benzoxacina..... 114



Figura 4.16. Energía de activación en función de la conversión para la benzoxacina neta y los diferentes nanocomposites..... 115

Figura 4.17. Curvas de $\ln[Af(\alpha)]$ frente a $\ln(1 - \alpha)$ para la benzoxacina y los nanocomposites con un 2 % en peso de GNPs a 10 °C/min de velocidad de calentamiento..... 118

Figura 4.18. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y los valores calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la reacción de curado de la benzoxacina y sus nanocomposites..... 121

Figura 4.19. Conversión frente al tiempo para las benzoxacina y sus nanocomposites a 170 y 210 °C..... 124

Figura 4.20. Comparación entre los valores experimentales (símbolos) y los calculados aplicando el análisis cinético combinado (líneas) para la benzoxacina y los nanocomposites a las diferentes temperaturas de ensayo isoterma..... 126

Figura 4.21. Capacidad calorífica reversible medida por MDSC para la benzoxacina a las diferentes temperaturas isotermas..... 128

Figura 4.22. (a) Tiempos de vitrificación para todas las muestras a las distintas temperaturas de curado isoterma; (b,c) Ampliación de las zonas señaladas..... 130

Figura 4.23 (Continuación). (a) Tiempos de vitrificación para todas las muestras a las distintas temperaturas de curado isoterma; (b,c) Ampliación de las zonas señaladas..... 131

Figura 4.24. Propiedades reológicas de la benzoxacina y sus nanocomposites a 50 °C. Dependencia con la frecuencia de (a) la viscosidad y (b) módulo de almacenamiento.....133

Figura 4.25. Perfil de viscosidad de la benzoxacina y todos los nanocomposites..... 134

Figura 4.26. Curvas de (a,c) $\tan\delta$ y (b,d) G',G'' frente al tiempo para la benzoxacina a las temperaturas de curado de 150 y 170 °C..... 138

Figura 4.27. Energía de activación para la gelificación de la benzoxacina y sus nanocomposites..... 142

Figura 4.28. Intensidad de corriente en función del voltaje aplicado..... 144

Figura 4.29. Conductividad eléctrica de la benzoxacina y los nanocomposites..... 144

Figura 4.30. Nanocomposite con una estructura aleatoria de nanopartículas de grafeno donde los caminos conductores están representados por las líneas de puntos amarillas..... 145

Figura 4.31. Conductividad térmica de la resina benzoxacina y de los nanocomposites con distintos contenidos y tipos de GNPs..... 148

Figura 4.32. Termogramas DSC de la benzoxacina y los distintos nanocomposite curados..... 151

Figura 4.33. Variación del módulo de almacenamiento y temperatura de transición α de la benzoxacina y los nanocomposites fabricados..... 153

Figura 4.34. Curvas carga –deformación para la benzoxacina y los nanocomposites..... 157

Figura 4.35. Propiedades mecánicas a tracción de la benzoxacina y los nanocomposites reforzados con GNPs..... 158

Figura 4.36. Superficies de fractura de las distintas muestras: (a,b) Bz, (c,d) BzGrXg-0.5, (e,f) BzGrAv-0.5, (g,h) BzGrXg-2 y (i,j) BzGrAv-2..... 161



Figura 4.37. Curvas de TGA (a) para la benzoxacina y los distintos nanocomposites (b) y ampliación del área señalada..... 164

Figura 4.38. Agua absorbida por la resina benzoxacina y los nanocomposites con partículas tipo (a) GrXg (b) GrAv..... 162

Figura 4.39. Ajuste de las curvas a la ecuación 4.16 para los nanocomposites de benzoxacina con nanopartículas tipo (a) GrXg y (b) GrAv..... 170

Figura 4.40. Representación esquemática de los mecanismos de filtración en materiales multiescalares fabricados mediante técnicas de infusión: (a) “Cake filtration” y (b) “Deep bed filtration..... 177

Figura 4.41. Esquema de los paneles fabricados por LRI, indicando las zonas de donde se han seleccionado algunas muestras para el estudio del fenómeno de filtración..... 179

Figura 4.42. (a) Panel LRI-Xg-2 donde se pueden distinguir las zonas impregnadas y las áreas secas; (b) esquema del avance del frente de resina en la preforma de carbono y (c) preforma de fibra con bordes deshilachados..... 180

Figura 4.43. Resultado de la inspección por NDT del panel con un 2% de GrXg fabricado por LRI.....181

Figura 4.44. Esquema de las distintas micrografías obtenidas para el panel LRI-Xg-2.....182

Figura 4.45. Micrografías de diferentes zonas señaladas en el panel LRI-Xg-2.....183

Figura 4.46. Registros C-Scan de los paneles (a) LRI-Bz y (b) LRI-Xg-0.5.. 186

Figura 4.47. Imágenes de microscopía óptica de los paneles fabricados por LRI: (a,b) LRI-Bz; (c,d) LRI-Xg-0.5..... 187

Figura 4.48. Registros C-Scan de los paneles fabricados por impregnación vía húmeda (a) WLU-Bz; (b) WLU-Xg-0.5 y (c) WLU-Xg-2..... 189

Figura 4.49. Imágenes de microscopía óptica de los paneles fabricados por WLU: (a,b) WLU-Bz; (c,d) WLU-Xg-0.5 y (e,f) WLU-Xg-2..... 189

Figura 4.50. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan\delta$ de los paneles fabricados por LRI..... 192

Figura 4.51. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan\delta$ para los paneles fabricados por WLU.....194

Figura 4.52. Termogramas en atmósfera inerte para los materiales compuestos multiescalares fabricados por LRI..... 196

Figura 4.53. Curvas de TGA en atmósfera inerte para los laminados procesados por WLU..... 197

Figura 4.54. Conductividad térmica de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección de flujo de la resina..... 199

Figura 4.55. Conductividad térmica a distintas temperaturas de los paneles fabricados por LRI..... 200

Figura 4.56. Conductividad térmica de los paneles de WLU a distintas temperaturas.....201

Figura 4.57. Conductividad eléctrica de los paneles fabricados por LRI..... 201

Figura 4.58. Conductividad eléctrica de los laminados procesados por WLU.....203

Figura 4.59. Conductividad eléctrica de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección de flujo de la resina..... 204



Figura 4.60. Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal del panel WLU-Xg-2 (a) acumulación entre capas de fibra de carbono, (b) regiones entre mechas de unas misma capa y (c,d) detalle de las zonas dentro de cada mecha.....206

Figura 4.61. Resistencia, módulo elástico y máxima deformación a rotura para los paneles fabricados por LRI.....208

Figura 4.62. Superficies de fractura del panel LRI-Xg-0.5..... 210

Figura 4.63. Resistencia y módulo de cortadura en el plano para los paneles fabricados por WLU.....212

Figura 4.64. Superficies de fractura de los laminados con GNPs fabricados por impregnación vía húmeda (a,c,e) WLU-Xg-0.5 y (b,d,f) WLU-Xg-2..... 214

Figura 4.65. Resistencia interlaminar de LRI-Xg-0.5 a lo largo de la dirección longitudinal de infiltración.....216

Figura 4.66. Resistencia interlaminar de los materiales fabricados por LRI...217

Figura 4.67. Micrografías de las probetas ensayadas a cortadura interlaminar para los laminados fabricados por LRI: (a) LRI-Bz, (b) LRI-Xg-0.5..... 217

Figura 4.68. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por WLU..... 219

Figura 4.69. Absorción de agua para los materiales multiescalares fabricados por LRI.....222

Figura 4.70. Curvas de absorción de agua para los paneles fabricados por WLU.....223

Figura 4.71. Curvas de $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ y $\tan\delta$ para los laminados envejecidos fabricados por LRI.....225

Figura 4.72. Curvas de $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ y $\tan\delta$ para los laminados envejecidos fabricados por WLU.....226

Figura 4.73. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por LRI envejecidos y sin envejecer..... 228

Figura 4.74. Resultados de los ensayos de ILSS para los paneles fabricados por WLU envejecidos y sin envejecer..... 230



ANEXO II: INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1. Propiedades de la resina LOCTITE BZ 9102 AERO sin curar (suministradas por el fabricante)..... | 45 |
| Tabla 3.2. Propiedades de la resina LOCTITE BZ 9102 AERO curada (suministradas por el fabricante)..... | 46 |
| Tabla 3.3. Características de las nanopartículas de grafeno (suministradas por el fabricante)..... | 46 |
| Tabla 3.4. Parámetros empleados en la calandra para el proceso de dispersión..... | 49 |
| Tabla 3.5. Nomenclatura de todos los nanocomposites fabricados..... | 51 |
| Tabla 3.6. Identificación, composición y apilado de los paneles fabricados por LRI..... | 54 |
| Tabla 3.7. Identificación, composición y apilado de los paneles fabricados por WLU..... | 57 |

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.1. Parámetros calculados a partir de los espectros de difracción de las GNPs..... | 85 |
| Tabla 4.2. Comparativa de trabajos reportados sobre el efecto de la adición de distintos materiales grafénicos en la reacción de curado de resinas epoxi..... | 104 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.3. Resumen de resultados de los DSC dinámicos para la benzoxacina y los distintos nanocomposites..... | 108 |
| Tabla 4.4. Energía de activación (kJ/mol) obtenida por los métodos de Kissinger, Ozawa y FWO para la benzoxacina y los distintos nanocomposites..... | 115 |
| Tabla 4.5. Ecuaciones cinéticas para la reacción de curado de la benzoxacina y los distintos nanocomposites..... | 120 |
| Tabla 4.6. Valores de tiempo y conversión alcanzados a la máxima velocidad de reacción..... | 125 |
| Tabla 4.7. Valores de viscosidad a la temperatura de dispersión, así como viscosidad mínima y temperatura a la que se alcanza para todas las muestras..... | 136 |
| Tabla 4.8. Tiempos de gelificación empleando distintos criterios y coeficiente de relajación a diferentes temperaturas de curado isoterma para la benzoxacina..... | 139 |
| Tabla 4.9. Tiempos de gelificación y energía de activación para la gelificación de la benzoxacina y sus nanocomposites a diferentes temperaturas de curado..... | 141 |
| Tabla 4.10. Conductividad eléctrica de nanocomposites epoxi reforzados con distintos tipos de materiales grafénicos..... | 146 |
| Tabla 4.11. Conductividad térmica de nanocomposites epoxi reforzados con distintos tipos de materiales grafénicos..... | 150 |
| Tabla 4.12. Temperatura de transición vítrea, entalpía residual de curado y grado de curado para la benzoxacina y los nanocomposites..... | 152 |
| Tabla 4.13. Valores de temperatura de transición vítrea, módulo en estado vítreo y en estado elastomérico para todas las muestras..... | 153 |



| | |
|---|-----|
| Tabla 4.14. Resultados de las propiedades a tracción de la benzoxacina y sus nanocomposites..... | 158 |
| Tabla 4.15. Resultados de los ensayos de TGA en atmósfera inerte para la benzoxacina y los nanocomposites..... | 165 |
| Tabla 4.16. Cantidad de agua absorbida en condiciones de saturación y coeficiente de difusión para la benzoxacina y los distintos nanocomposites..... | 172 |
| Tabla 4.17. Temperatura de transición vítrea (°C) de la benzoxacina y sus nanocomposites en función del tiempo de envejecimiento..... | 173 |
| Tabla 4.18. Densidad, volumen de fibra, resina y huecos para los laminados fabricados por LRI..... | 185 |
| Tabla 4.19. Densidad, volumen de fibra, resina y huecos para los laminados fabricados por WLU..... | 188 |
| Tabla 4.20. Resultados de los ensayos de DMA para los materiales multiescalares..... | 195 |
| Tabla 4.21. Resultados de los ensayos de TGA en atmósfera inerte para los materiales multiescalares..... | 197 |
| Tabla 4.22. Resultados de los ensayos de DMA para todos los materiales multiescalares envejecidos y sin envejecer..... | 227 |

ANEXO III: LISTADO DE PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES.

- *Understanding the curing kinetics and rheological behavior of a new benzoxazine resin for carbon fibre composites*, V. García-Martínez, M.R. Gude, A. Ureña, *React. Funct. Polym.*, (2017), doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.02.005

- *Effect of different graphene nanoplatelets in cure kinetics and rheological properties of a benzoxazine resin*, V. García-Martínez, M.R. Gude, A. Ureña, *European Polymer Journal*, en revision.



ANEXO IV: CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Dispersión y caracterización de una resina benzoxacina nanorreforzada con grafeno*. XI Congreso Nacional de materiales compuestos MATCOMP15, 2015. 6-8 de julio, Madrid, España.
- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Effect of graphene nanoplatelets features on cure kinetics of benzoxazine*. International Conference on Composite Materials ICCM20, 2015. 19-24 de julio, Copenhagen, Dinamarca.
- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Graphene/benzoxazine nanocomposites with multifunctional properties*. Graphene and 2D materials beyond graphene: New Era and Future Technologies GRAPHITA, 2015. 14-18 de septiembre, Bologna, Italia.
- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Thermoset resin modified with graphene for fiber reinforcement composites*. Airbus PhD day, 2015. 28 de octubre, Toulouse, Francia.
- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Efecto de la adición de nanoláminas de grafeno en la absorción de humedad y estabilidad térmica de laminados de fibra de carbono y benzoxacina*. XIV Congreso de Materiales Compuestos, 2016. 8-10 de junio, Gijón, España.
- V.García-Martínez, M.R.Gude, A.Ureña. *Graphene contribution for enhancing benzoxazine resin properties*. Airbus Group Composite Days 2016. 5-6 de octubre, Stade, Alemania.

- V.García-Martínez, M.R.Gude, S.Calvo, A.Ureña. ***Efecto de la adición de nanoláminas de grafeno en las propiedades de laminados de fibra de carbono y benzoxacina***. Congreso Bienal de materiales compuestos, 2017. 21-23 de junio, San Sebastián, España.

