

Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas dopadas

S. Florez¹, I. Gaztelumendi¹, MG. Prolongo², C. Salom², R.M. Masegosa², A. Güemes², M. Sánchez-Cabezudo², S.G. Prolongo³, R. Moriche³, A. Ureña³

1. División Industria y Transporte / Industry and Transport Division TECNALIA, San Sebastián, España
2. Dpto. de Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeroespacial, Madrid, España
3. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la eficiencia de la adición de nanorrefuerzos gráficos para la mejora de las propiedades de las resinas epoxídicas. Para ello, se han dispersado nanotubos de carbono y nanopartículas de grafeno en resinas termoestables de calidad aeronáutica. Se ha confirmado que la adición de bajos contenidos de nanotubos aumenta la temperatura de transición vítrea de las resinas y su conductividad eléctrica, mientras que el grafeno provoca un interesante aumento de la conductividad térmica. Es por ello que se concluye que ambos refuerzos son complementarios y provocan mejoras del material en diferentes propiedades.

PALABRAS CLAVE: nanotubos de carbono, nanopartículas de grafeno, resinas epoxi.

1. INTRODUCCIÓN

En la bibliografía hay gran cantidad de artículos publicados acerca de los efectos de la adición de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno en resinas termoestables de naturaleza epoxídica [1,2]. Es conocido que su adición puede inducir mejoras en el comportamiento eléctrico, térmico y mecánico de las resinas. Peor la magnitud de los aumentos depende significativamente de la naturaleza del nanorrefuerzo y la matriz, el contenido y grado de dispersión del nanorrefuerzo y la interfase que se genere entre la matriz y el refuerzo.

En este proyecto se va a estudiar esos factores, analizando la eficiencia de diferentes nanorrefuerzos, nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno, e incluso su posible efecto complementario y/o sinérgico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las resinas epoxi objeto de estudio son: LY556 / XB 3473, suministrada por Huntsman, que denominaremos LY, y MVR444, suministrada por Advanced Composites Group. Los nanotubos de carbono (CNT) fueron suministrados por Nanocyl, con el nombre comercial NC7000, que se fabricaron por CVD. Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) fueron suministradas por XGScience con el nombre comercial M25, con un espesor medio de 6–8 nm y un tamaño de área lateral de 25 μm .

La dispersión de las mezclas ya fue optimizada en una anterior etapa mediante calandra. Se aplicó un procedimiento optimizado en anteriores trabajos [3] que consiste en siete etapas o ciclos de calandra consecutivos, disminuyendo en cada etapa la distancia entre rodillo, desde 140-50 μm hasta 5-5 μm y aumentando la velocidad de rotación desde 250 hasta 350 rpm. El nanorrefuerzo siempre se dispersa en el monómero epoxi y posteriormente se desgasifica a 80°C durante 15 minutos. En el caso de combinar ambos refuerzos, se procede a dispersar cada refuerzo de forma independiente en el monómero epoxídico aplicando a cada mezcla los tres primeros ciclos del proceso de calandrado, después se unen ambas mezclas y se procede a terminar la dispersión con las cuatro etapas restantes de calandra. Finalmente se añade el entrecruzante y se procede a su curado, a 140°C durante 8 horas.

La Tabla 1 recoge las muestras analizadas. En las que se aprecia que se ha estudiado el efecto del contenido de grafeno y nanotubo de forma independiente y posteriormente combinada.

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras analizadas

Nombre	% CNT (NC7000)	%GNP (funcionalizado)
LY	-	-
LY-0.1CNT	0,1	-
LY-5GNP	-	5
LY-8GNP	-	8
LY-10GNP	-	10
LY-12GNP	-	12
LY-0.1CNT-5GNP	0,1	5
LY-0.1CNT-8GNP	0,1	8
LY-0.1CNT-10GNP	0,1	10
LY-0.1CNT-12GNP	0,1	12

La conductividad eléctrica se determinó siguiendo la norma ASTM D257, con una fuente-medidor Keithley 2410 y una cámara de resistividad Keithley 8009.

El comportamiento mecano-térmico era determinado por análisis térmico mecano-dinámico (DMTAQ800 V7.1 TA Instruments) en modo de flexión en single cantiléver. Las medidas se realizaron a 1 Hz, desde 20 a 250°C a una velocidad de 2°C/min.

La conductividad térmica se mide en....

3. RESULTADOS

A continuación, en la Tablas 2 se recogen los datos de conductividad térmica y eléctrica, respectivamente, de las mezclas estudiadas.

Tabla 2. Conductividad térmica de las resinas reforzadas con GNP y/o CNT.

Nombre	Conductividad térmica (W/mK)	Conductividad eléctrica (S/m)
LY	0,125 ± 0,005	> 10 ⁻⁸
LY-0.1CNT	0,246 ± 0,001	3,1 x 10 ⁻²
LY-5GNP	0,335 ± 0,004	2,3 x 10 ⁻⁴
LY-8GNP	0,394 ± 0,027	4,2 x 10 ⁻⁴
LY-10GNP	0,458 ± 0,010	-
LY-12GNP	0,516 ± 0,018	-
LY-0.1CNT-5GNP	0,332 ± 0,003	
LY-0.1CNT-8GNP	0,408 ± 0,009	
LY-0.1CNT-10GNP	0,461 ± 0,001	
LY-0.1CNT-12GNP	0,485 ± 0,010	

Se confirma que la adición de nanotubos de carbono provoca un importante incremento de la conductividad eléctrica siendo su nivel de percolación muy bajo, inferior al 0.1% en peso. Sin embargo, la adición de nanoplaquetas de grafeno no es tan eficiente para la mejora del comportamiento mecánico de las resinas termoestables, puesto que su nivel de percolación es muy superior, 5% en peso, y además el nivel de conductividad eléctrica alcanzado también es menor, casi dos órdenes de magnitud más bajo. Esto es debido a la geometría en 2D-nanométrica del CNT y 1D-nanométrica para el GNP, que hace que la superficie específica de los nanotubos sea muy superior a la del grafeno.

Sin embargo, es interesante comprobar que el efecto de los nanorrefuerzos en la conductividad térmica de la matriz polimérica es justo el inmerso. La adición de nanoplaquetas de grafeno induce un importante aumento de la conductividad térmica de la matriz. Desgraciadamente no se pueden comparar las mezclas a igualdad de contenido de nanorrefuerzo, porque con la técnica de dispersión utilizada no se pueden añadir contenidos altos de CNT (como máximo 0.5 – 1% en peso), debido al enorme incremento de viscosidad que se produce en la mezcla no curada, que pasa a ser improcesable.

Finalmente, se aprecia que la adición conjunta de GNP y CNT provoca un efecto complementario en la matriz, por un lado la adición de 0.1% CNT provoca un importante incremento de la conductividad eléctrica, mientras que la adición de GNP induce una excelente conductividad térmica a la matriz. La combinación de ambos refuerzos en ningún caso afecta negativamente al incremento de las propiedades. Este fenómeno no es sinergia, ya que no provoca un aumento de las propiedades superior al obtenido de forma independiente; pero se puede hablar de efecto combinado o complementario, es decir, cada refuerzo provoca un ascenso de alguna propiedad de la resina, sin interferir en el resto de propiedades.

4. CONCLUSIONES

Debido a limitaciones en la viscosidad, el contenido de CNT que se puede adicionar a la resina epoxi, mediante dispersión por calandra, es inferior al 1% en peso, mientras que en el caso de adicionar GNP, esta cantidad puede alcanzar un 10 – 12%. Sin embargo, con las propiedades analizadas en este proyecto, se confirma que los CNT son refuerzos más eficientes que los GNP para aumentar la conductividad eléctrica de las probetas, mientras que el GNP es un refuerzo más efectivo para mejorar la conductividad térmica de la matriz. La adición de ambos refuerzos, CNT y GNP, provoca un efecto combinado y complementario, de forma que las resinas reforzadas con CNT y GNP presentan alta conductividad térmica y eléctrica, simultáneamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad del gobierno Español la financiación de este trabajo a través del proyecto Sensorgraph (MAT2013-46695-C3-1-R).

BIBLIOGRAFÍA

[1] BAUHOFER W, KOVACS JZ (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 69, pp. 1486–1498.

[2] CHATTERJEE S, WANG JW, KUO WS, TAI NH, SALZMANN C, LI WL, ET AL. (2012). Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene

nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chem. Phys. Lett.* 531, pp. 6–10.

[3] S.G. PROLONGO, R. MORICHE, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, M. SÁNCHEZ, A. UREÑA (2014). Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *Eur. Polym. J.* 61, pp 206–214.