

A.Toribio<sup>a</sup>, M.G. Prolongo<sup>a</sup>, C. Salom<sup>a</sup>, A.J. Martínez-Martínez<sup>a</sup>, S.G. Prolongo<sup>b</sup><sup>a</sup> Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid<sup>b</sup> Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid, España

## Curado de nanocompuestos grafeno-epoxi: influencia de la relación entrecruzante/resina

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo de 2017

Aceptado 31 Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave en castellano

Grafeno-epoxi

Entrecruzante

Curado

En el presente trabajo se estudia la influencia del tipo de grafeno (GNP) y las diferentes proporciones agente entrecruzante (XB) en el curado de dispersiones grafeno-epoxi y en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del nanocomposite formado. La resina epoxi tipo DGEBA (LY) se ha entrecruzado con una poliamina aromática (XB). Se han utilizado dos tipos de grafeno: uno no funcionalizado ( $GNP_n$ ) y otro amino funcionalizado ( $GNP_{NH_2}$ ). En los dos sistemas se han estudiado 5 composiciones con diferente relación XB/LY y se ha variado el contenido de grafeno (6 y 10% en peso). La reacción de curado se ha estudiado por Calorimetría Diferencial de Barrido. Se ha observado que la presencia de grafeno acelera la reacción de curado y que la entalpía de reacción depende de la estequiometría y del contenido en grafeno. Se ha encontrado también que la variación de la  $T_g$  del material con la estequiometría, depende del protocolo de curado.

## Curing of graphene-epoxy nanocomposites: influence of cross-linking / resin ratio

### ABSTRACT

#### Keywords:

Graphene-epoxy

Cross-linker

Curing

In the present work the influence of the graphene type (GNP) and the different crosslinking agent ratios in the curing of graphene-epoxy dispersions and in the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the formed nanocomposite is studied. The epoxy resin type DGEBA (LY) has been crosslinked with an aromatic polyamine (XB). Two types of graphene have been used: one non-functionalized ( $GNP_n$ ) and another functionalized with amino groups ( $GNP_{NH_2}$ ). In the two systems, 5 compositions with different XB / LY ratios have been studied and, the content of graphene has been varied (6 and 10% by weight). The curing reaction has been studied by Differential Scanning Calorimetry. It has been observed that the presence of graphene accelerates the curing reaction and that the enthalpy of reaction depends on stoichiometry and graphene content. It has also been found that the variation of the  $T_g$  of the material with the stoichiometry, depends on the curing protocol.

## 1 Introducción

Es conocido que en los termoestables epoxídicos cambios relativamente pequeños en la composición del material (variación de la relación entrecruzante/resina) dan lugar a redes con diferente morfología (densidad de entrecruzamiento) y como consecuencia a cambios en las propiedades del termoestable [1,2]. Por otro lado la adición de nano-partículas de carbono es un método muy utilizado para formar nanocompuestos, con buenas propiedades térmicas y mecánicas. Una buena interacción de las nano-partículas con la matriz influye favorablemente en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos [3]. Sin embargo la presencia de nano-partículas puede interferir en la reacción de curado, especialmente si se utilizan nano-partículas que forman enlaces covalentes con la matriz.

En este trabajo se estudia la resina epoxi tipo DGEBA (LY) entrecruzada con una poliamina aromática (XB). Se ha utilizado como refuerzo de las matrices epoxídicas nano-láminas de grafeno (GNP) de dos tipos: sin funcionalizar ( $\text{GNP}_n$ ) y funcionalizado con grupos amino ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ). En los dos sistemas se han estudiado 5 composiciones con diferente relación entrecruzante/resina y se ha variado el contenido de grafeno (6 y 10% en peso). La reacción de curado se ha estudiado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para ver la influencia de los dos tipos de grafeno y del cambio en la estequiometría de la resina, en la velocidad de reacción, en la entalpía de reacción y en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del nanocompuesto formado. Además se han comparado los materiales obtenidos a partir de curados isoterms (140°C, 8 horas) y no-isoterms (-50 hasta 300°C, a 10°C/min).

## 2 Experimental

### 2.1 Materiales

La resina epoxi utilizada es Araldite LY556 de base diglicidil éter de bisfenol A. El agente de curado es una poliamina aromática: Araldite XB3473. Ambos reactivos han sido suministrados por Huntsman. El grafeno funcionalizado con 0,5% en peso de grupos amino ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ) ha sido suministrado por Cheap-Tubes y el grafeno sin funcionalizar ( $\text{GNP}_n$ ) ha sido suministrado por XGScience. Los dos tipos de grafeno tienen similares dimensiones: las nano-láminas de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  tienen longitud lateral  $\sim 5\mu\text{m}$  y espesor 4 nm, y las nanoláminas de  $\text{GNP}_n$  tienen longitud lateral  $\sim 1\text{-}2\mu\text{m}$  y espesor 4 nm.

Las dispersiones de las nanoláminas de grafeno en la resina LY se han preparado con agitación mecánica seguida de ultrasonidos (1 hora, 0,5 Hz, 50% amplitud, 22°C). Una vez preparadas las dispersiones, se añadió el agente de curado (XB) y se mezcló durante 5 min a 80-85°C. Se han preparado nanocompuestos conteniendo 6 y 10% en peso de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  y 6% en peso de  $\text{GNP}_n$ . En ellos y en el termoestable epoxi puro se han utilizado diferentes relaciones entrecruzante/resina epoxi: gramos XB/ gramos LY = 18/100, 21/100, 23/100, 25/100 y 28/100, que según datos del proveedor equivalen a relaciones molares (hidrógenos amino/ grupos epoxi)  $r = 0,78, 0,91, 1,00, 1,09$  y  $1,22$ . Los nanocompuestos se han obtenido con dos protocolos: curado isoterms en horno (140°C, 8 horas)

y curados no-isoterms en el DSC (de -50°C hasta 300°C con velocidad de barrido de 10°C/min).

### 2.2 Técnicas experimentales

La técnica experimental utilizada ha sido la Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 822e. El instrumento se calibró con indio y zinc y las medidas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las muestras (LY-XB y dispersiones de grafeno en LY-XB) se escanearon 3 veces en el DSC. La temperatura del pico exotérmico ( $T_{\text{pico}}$ ) y la entalpía de reacción ( $\Delta H$ ) se obtuvieron a partir del termograma del primer barrido (-50 a 350°C a 10°C/min). Los segundos y terceros barridos se realizaron de 25 a 250°C a 10°C/min, con el objetivo de obtener la  $T_g$  del nanocompuesto formado durante el primer barrido. Los curados isoterms se realizaron en horno (140°C, 8 horas) y se determinó la  $T_g$  del material en barridos de 25 a 250°C a 10°C/min. La  $T_g$  se tomó en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica. Se utilizaron muestras de 10 a 20 mg ( $\pm 0,001$  mg) en cápsulas de aluminio

## 3 Resultados y Discusión

### 3.1 Estudio del curado por DSC

El curado de las dispersiones LY-XB-GNP y de las mezclas LY-XB con diferente estequiometría ha sido estudiado por DSC. Los termogramas de los curados (primer barrido en el DSC) de las dispersiones LY-XB-GNP y del sistema LY-XB presentan un pico exotérmico correspondiente a la reacción de reticulación. En la Figura 1 se muestran los termogramas (primer barrido) de dos curados en el DSC.

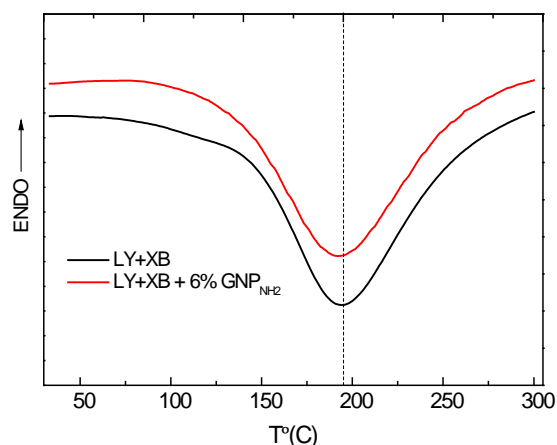
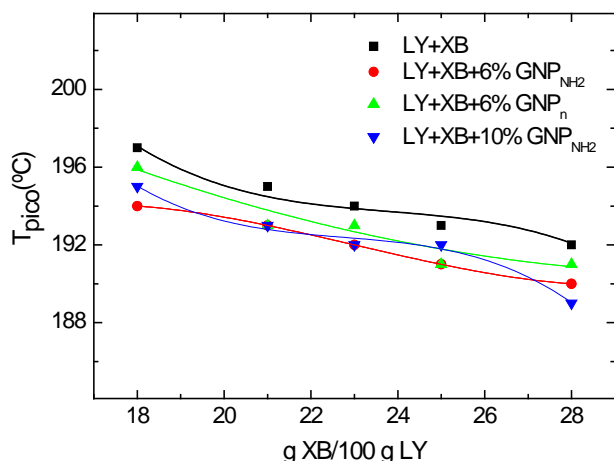


Figura 1. Termogramas del curado en DSC de LY-XB y de LY-XB-6% $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ , ambos con XB/LY= 23/100.

Para cada muestra se ha obtenido la temperatura del pico exotérmico,  $T_{\text{pico}}$ , y la entalpía de reacción ( $\Delta H$ ) calculada a partir del área de las exotermias. Los segundos y terceros barridos no mostraban ninguna exotermia, presentando sólo una  $T_g$  que corresponde al termoestable formado durante el primer barrido.

En la Figura 2 se muestra la dependencia de la temperatura del pico exotérmico con la estequiometría para los distintos sistemas.

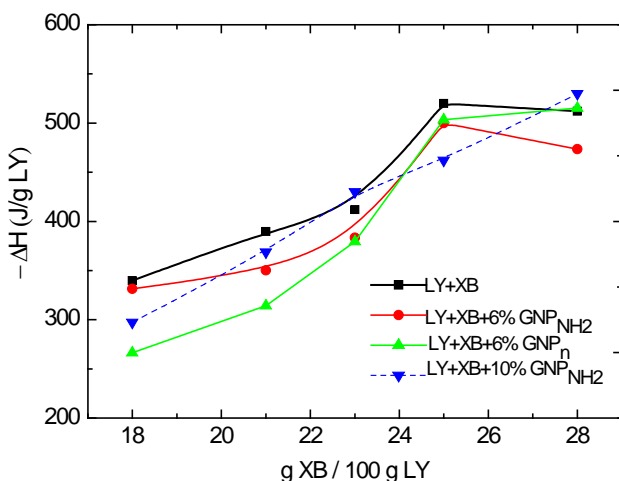




**Figura 2.** Temperatura del pico exotérmico de LY-XB y de las dispersiones con grafeno.

La Figura 2 revela el efecto catalítico del grafeno sobre la reacción de curado, ya que los valores de  $T_{pico}$  de LY-XB-GNP inferiores a los correspondientes del termoestable LY-XB, en todas las composiciones. Además  $T_{pico}$  disminuye conforme aumenta la relación XB/LY, es decir, a medida que aumenta el contenido de amina. Este comportamiento se ha detectado en otros sistemas DGEBA-diamina [4] y es una consecuencia de la mayor reactividad de los grupos amino primarios respecto a los grupos amino secundarios. Cuando hay exceso de agente entrecruzante los grupos amino primarios reaccionan preferentemente dando reacciones más rápidas y quedando grupos amino secundarios sin reaccionar.

La Figura 3 muestra la dependencia de  $-\Delta H$  (expresadas en J/g LY) con la estequiometría para todos los sistemas estudiados.



**Figura 3.** Variación de  $-\Delta H$  (J/g LY) con la estequiometría para LY-XB y dispersiones LY-XB-GNP.

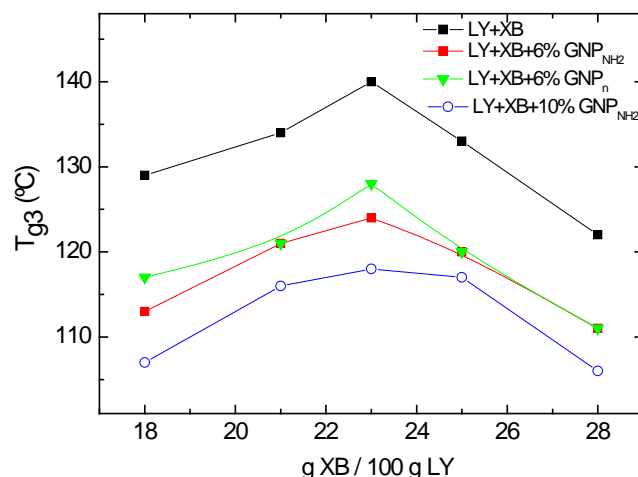
En los sistemas LY-XB y LY-XB-6%GNP<sub>NH2</sub> y LY-XB-6%GNP<sub>n</sub>  $-\Delta H$  alcanza prácticamente un valor constante para XB/LY  $\geq$  25/100, equivalente a una relación XB/LY en moles  $r \geq 1.09$ , lo que indica que para la relación XB/LY  $\geq$  25/100 (exceso de amina) todos los grupos epoxi del termoestable LY-XB han reaccionado.

Asimismo, en la Figura 3 se observa que los valores de  $-\Delta H$  en LY-XB son mayores que en las dispersiones de grafeno para todas las estequiometrías. Ello indica que la presencia de grafeno dificulta la reacción de los grupos epoxi-amina, reaccionando menos grupos y generando menos calor de reacción. Consecuentemente las matrices de los nanocompuestos serán redes menos entrecruzadas que el termoestable LY-XB.

### 3.2 Transición vítrea de los nanocompuestos

La Figura 4 muestra los valores de las temperaturas de transición vítrea de las muestras obtenidas en curados dinámicos en el DSC. Se observa que se forman un polímero termoestable y nanocompuestos cuya  $T_g$  varía de manera similar con la relación XB/LY, apareciendo un máximo para XB/LY=23/100 (relación estequiométrica según el proveedor) Este comportamiento se ha descrito para otros sistemas epoxi-amina, es decir, a la composición estequiométrica se obtienen las redes más entrecruzadas y las de mayor  $T_g$  [1,2,5,6]. Sin embargo la variación de la  $T_g$  con la estequiometría suele ser más acusada para composiciones  $r < 1$  que para  $r > 1$ . En nuestro caso hay que considerar que en los curados en DSC, se alcanzan temperaturas muy altas que pueden favorecer otras reacciones además de las reacciones epoxi-amina. En concreto, para  $r < 1$ , el exceso de grupos epoxi puede reaccionar con los grupos hidroxilo formados durante las reacciones epoxy-amina. Además la resina epoxi puede homopolimerizar a altas temperaturas. Todo esto favorecería una menor disminución de la  $T_g$  al disminuir  $r$ . Para  $r > 1$  la mayor disminución de  $T_g$  al aumentar  $r$  se podría atribuir a reacciones de degradación que involucran grupos amino [7].

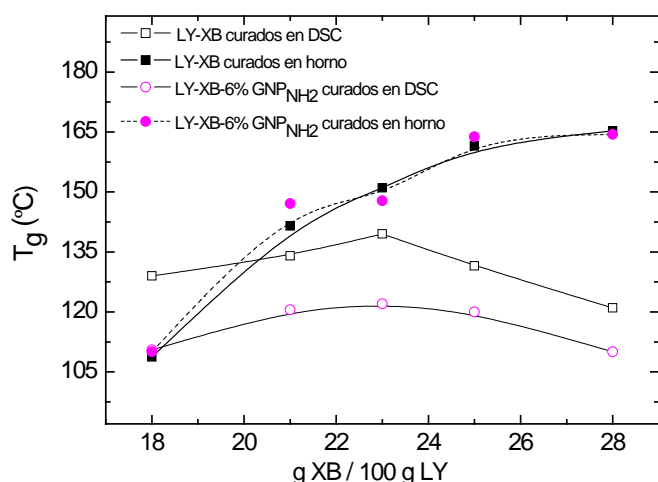
Por otro lado, los valores de las  $T_g$ s son más bajos para los nanocompuestos que para el termoestable epoxídico puro, lo que estaría de acuerdo con redes más imperfectas en el caso de los nanocompuestos. Los nanocompuestos con el 6% de GNP tanto funcionalizado como sin funcionalizar, presentan variaciones muy similares de la  $T_g$  con la estequiometría. Los nanocompuestos con mayor contenido de GNP<sub>NH2</sub> (10%) presentan los menores valores de  $T_g$ , lo que refleja la formación de redes más imperfectas, cuando son obtenidas en curados dinámicos (50-300°C a 10°C/min).



**Figura 4.**  $T_g$  de LY-XB y nanocompuestos LY-XB-GNP (obtenidos en curados dinámicos en el DSC).



Para analizar el efecto de los protocolos de curado (curados dinámicos en el DSC y curados isotermos en horno) en los nanocompuestos y en el termoestable puro con diferentes relaciones estequiométricas, se han comparado las temperaturas de transición vítrea de las muestras curadas de acuerdo a los dos protocolos. En la Figura 5 se representan las  $T_g$  de LY-XB y de los nanocompuestos LY-XB-6%GNP<sub>NH2</sub>.



**Figura 5.** Variación de la  $T_g$  con la composición XB/LY para el termoestable LY-XB y los nanocompuestos LY-XB-6%GNP<sub>NH2</sub> curados en el DSC y en horno

Se observa que mientras que las muestras curadas en el DSC presentan un máximo para relaciones XB/LY=23/100 ( $r = 1$ ) las muestras curadas en horno alcanzan valores máximos de  $T_g$  a XB/LY=25/100 y 28/100. La mayor diferencia entre las  $T_g$ s de muestras curadas en horno y en DSC se encuentra cuando hay exceso de amina ( $r > 1$ ).

En los curados en DSC pueden tener lugar reacciones de degradación al alcanzar altas temperaturas durante el proceso [7], esto conllevaría una disminución de la  $T_g$  respecto a las muestras curadas de forma isoterma a más baja temperatura (140°C), como ocurre en las muestras con  $r \geq 0.91$  (LY/XB  $\geq 21/100$ ) (Figura 5). En los curados rápidos en el DSC, en el que se alcanzan temperaturas altas, se forman redes imperfectas. Sin embargo en exceso de grupos epoxi (LY/XB < 21/100), las reacciones de los grupos epoxi excedentes con los grupos hidróxilo formados durante las reacciones epoxi-amina, aumentan el grado de reticulación compensando el efecto anterior de disminución de  $T_g$ . También contribuye a aumentar la  $T_g$  a  $r < 1$  la homopolimerización de la epoxi que ocurre a altas temperaturas. Así para  $r < 1$  la  $T_g$  de las muestras curadas en DSC se aproxima a la de las muestras obtenidas con curados isotermos, incluso superándola en los nanocompuestos.

Un comportamiento similar al mostrado en la Figura 5 se ha observado con los otros nanocompuestos estudiados: LY-XB-6%GNP<sub>n</sub> y LY-XB-10%GNP<sub>NH2</sub>.

Comparando las  $T_g$ s de las muestras curadas de forma isoterma en horno con las  $T_g$ s de las muestras curadas en el DSC se puede concluir que el protocolo isoterma de curado conduce en general a estructuras de red más perfectas que el

curado dinámico en el DSC, obteniendo nanocompuestos con mayores valores de  $T_g$ , este comportamiento también ha sido observado en otros sistemas epoxi estequiométricos [8]. En este trabajo se pone de manifiesto que este efecto se potencia especialmente para relaciones ricas en amina  $r > 1$ .

Finalmente, en contraste con las muestras curadas de forma dinámica en el DSC, en las que la presencia de grafeno disminuía la  $T_g$  (Figura 4), en las muestras curadas en horno no se observa disminución de la  $T_g$  por la presencia de grafeno (Figura 5).

## 4 Conclusiones

- La incorporación de nanoláminas de grafeno sin funcionalizar y amino funcionalizadas en la proporción del 6% y 10% en peso, acelera la reacción de curado de LY-XB.
- La reacción de curado se hace menos exotérmica en presencia de las nanoláminas de grafeno. Los GNPs obstaculizan la reacción epoxi-amina, conduciendo a redes menos reticuladas que el termoestable puro, LY-XB.
- El termoestable LY-XB y los nanocompuestos curados de forma dinámica en el DSC presentan un máximo en  $T_g$  para relaciones XB/LY próximas a la estequiométrica. Además los nanocompuestos presentan menores valores de  $T_g$  lo que indica la formación de redes más imperfectas que en el termoestable LY-XB.
- El protocolo de curado isoterma conduce a estructuras de red más perfectas (mayor  $T_g$ ) que el protocolo de curado dinámico en el DSC. La reducción de la  $T_g$  por la presencia de grafeno se minimiza en las muestras curadas de forma isoterma.
- No hay diferencias significativas en el comportamiento térmico ( $T_g$ ) entre nanocompuestos con grafeno funcionalizado con grupos amino y los que contienen grafeno sin funcionalizar. .

## Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyectos: MAT2013-46695-C3 y MAT2016-78825-C2)

## Referencias

- [1] F. Meyer, G. Sanz, A. Eceiza, I. Mondragón, J. Mijovic. *Polymer* **36**, pág.1407-1414 (1995).
- [2] C.L. Sherman, R.C. Zeigler, N.E. Verghese, M.J. Marks. *Polymer* **49**, pág.1164-1172 (2008).
- [3] S.G. Miller, J. L. Bauer, M.J. Maryanski, P.J. Heimann, J.P. Barlow, J. Gosau, R.E. Allred. *Composites Science and Technology* **70**, pág. 1120-1125 (2010).
- [4] M.A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa., *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **108**, pág. 741-749 (2012).



- [5] G.R. Palmese, R.L. McCullough. *J. Applied Polymer Science* **46**, pág.1863-73 (1992)
- [6] C.I. Vallo, P.M. Frontini, R.J.J. Williams. *J. Polymer Science Part B* **29**, pág.1503-1511 (1991).
- [7] B.J. Anderson. *Polymer Degradation and Stability* **98**. pág.2375-2382 (2013).
- [8] M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa, S. G. Prolongo. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **125**, pág. 629-636 (2016).

