

## Efecto del grafeno en las propiedades mecánicas de adhesivos de base epoxi

I. Aguirre de Cárcer<sup>1</sup>, A.J. Martínez-Martínez<sup>1</sup>, A. Toribio<sup>1</sup>, C. Salom<sup>1</sup>,  
M.G. Prolongo<sup>1\*</sup>, S.G. Prolongo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio,  
Universidad Politécnica de Madrid, España

<sup>2</sup> Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid España.

\*Autor para la correspondencia

**Palabras clave:** Adhesivo epoxy- grafeno, propiedades mecánicas.

**Abstract (Resumen).** En este trabajo se estudia la influencia del tipo de grafeno y su contenido en las propiedades mecánicas y adhesivas de adhesivos de base epoxídica. Se han utilizado dos tipos de grafeno: sin funcionalizar y funcionalizado. El grafeno funcionalizado contiene grupos amina que son reactivos con el prepolímero epoxi. Se han seleccionado dos tipos de grafeno no funcionalizado que difieren en las dimensiones de las nanoláminas. El módulo de Young, la deformación a la rotura, resistencia mecánica y tenacidad a 22°C se han determinado en todos los nanocompuestos epoxi/grafeno. La resistencia mecánica de uniones adhesivas en solape sencillo con sustrato de aluminio se ha obtenido para los tres tipos de adhesivos.

### INTRODUCCIÓN

Las nanoláminas de grafeno (GNP) por su alto módulo elástico (1TPa) son buenos refuerzos para formar nanocompuestos de matriz polimérica, con buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica. Además el grafeno se comercializa a precios bajos [1]. Sin embargo las nanoláminas de de grafeno son a menudo difíciles de dispersar en la matriz polimérica, dando interfases débiles y agregación de los refuerzos lo que repercute en propiedades mecánicas más deficientes [2,3].

La mejora de las propiedades mecánicas se consigue con una alta adhesión interfacial que permita una buena transferencia de tensión matriz –refuerzo. Esto puede lograrse mediante la introducción de enlaces covalentes entre la matriz y las nanoláminas de grafeno. El grafeno ha sido funcionalizado con grupos reactivos con el fin de formar enlaces químicos con la matriz polimérica. Recientemente se han estudiado nanocompuestos epoxi reforzadas con nanoláminas de grafeno modificadas [4-8]. Los resultados revelan que la inclusión de grafeno no modificado, óxido de grafeno y grafeno amino funcionalizado mejora el módulo elástico de la resina epoxi. Sin embargo, no se han obtenido conclusiones claras en relación a la resistencia mecánica. Los mejores resultados han sido reportados para nanocompuestos con baja concentración de grafeno (<3%) [2-5, 8].

Recientemente, se han publicado algunos trabajos utilizando adhesivos epoxídicos reforzados con grafeno no funcionalizado [9-13]. Los resultados de estos trabajos parecen indicar que al utilizar concentraciones de grafeno mayores del 3% en peso disminuye la resistencia de las uniones adhesivas.

En este trabajo se han preparado nanocompuestos epoxi / GNP utilizando tres grafenos diferentes: dos grafeno-no funcionalizados ( $\text{GNP}_n$  y  $\text{GNP}_{M25}$ ) que tienen diferentes dimensiones y un grafeno amino funcionalizado amina ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ). El objetivo es investigar el efecto de los diferentes grafenos y su concentración en las propiedades mecánicas y adhesivas de una resina epoxídica de interés aeronáutico.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### *Materiales y preparación de muestras*

Se ha utilizado una resina epoxídica de base DGEBA: Araldite LY556, curada con una poliamina aromática, Araldite XB3473, siempre en las proporciones estequiométricas dadas por el fabricante (Huntsman). El grafeno funcionalizado ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ) contiene 0,5% en peso de grupos amina y dimensiones: espesor medio  $<4$  nm y tamaño lateral promedio de  $1\text{-}2\mu\text{m}$  suministrado por Cheap-Tubes. Los dos grafenos no funcionalizados tienen diferentes dimensiones: el suministrado por XGScience ( $\text{GNP}_{M25}$ ) tiene espesor medio de 6 a 8 nm y tamaño lateral promedio de  $25\mu\text{m}$  y el grafeno suministrado por Cheap-Tubes tiene dimensiones similares al  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ .

Las dispersiones de grafeno en LY556 se obtuvieron por agitación mecánica seguida de sonicación (60 min  $T < 40^\circ\text{C}$ ) con sonicador UP400S Hielscher: 0,5s ciclos con una potencia de 400 W y la amplitud de 50%. Una vez obtenidas las dispersiones, se añadió la cantidad adecuada de XB3473. Estas dispersiones se utilizaron para preparar uniones adhesivas en solape sencillo y para obtener probetas para ensayos mecánicos. El curado de las dispersiones se realizó a  $140^\circ\text{C}$  durante 8 horas bajo presión atmosférica [10]. Se prepararon nanocompuestos conteniendo 2- 12% en peso de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ , 2- 6% en peso de  $\text{GNP}_n$  y 6% en peso de  $\text{GNP}_{M25}$  y el termoestable epoxi puro (LY556 + XB3473).

### *Técnicas experimentales*

Las propiedades mecánicas se han obtenido en una máquina universal de ensayos MTS QTest 2L model MTS de 2 kN con extensómetro (model 63411F-54). Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C}$ ). Las probetas ( $140 \times 10 \times 1.8\text{ mm}^3$ ) se cargaron a una velocidad constante de  $1\text{ mm min}^{-1}$  hasta fractura. Se determinaron las curvas tensión-deformación de al menos 6 probetas de cada composición para obtener un valor promedio de las propiedades mecánicas: módulo de tracción, resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y tenacidad (área bajo la curva de esfuerzo-deformación).

La resistencia a cortadura de las uniones adhesivas se determinó mediante geometría de solape simple siguiendo la norma ASTM D1002, con sustratos de aluminio ( $100 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ ) y longitud de solape de 12,5 mm. Al menos cinco muestras fueron probadas para cada composición adhesiva. El espesor del adhesivo se controló a  $0.22 \pm 0.02 \text{ mm}$  y las dimensiones de solape fueron  $25 \times 12.5 \text{ mm}^2$ . Se realizaron dos tratamientos superficiales para los sustratos de aluminio: Tratamiento 1 (T1) implica la limpieza abrasiva, lavado con agua del grifo, desengrasado con metiletilcetona (MEK) a temperatura ambiente, lavado con agua del grifo, tratamiento con una solución de 100 g / L de NaOH a 60 °C durante 1 min, lavado con agua del grifo, y el tratamiento (T2) incluye todos los pasos de T1 con una etapa final de oxidación por inmersión en una solución acuosa de 127 g / L  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 185 mL / L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por último, todas las muestras fueron lavadas en agua destilada y secadas con corriente de aire.

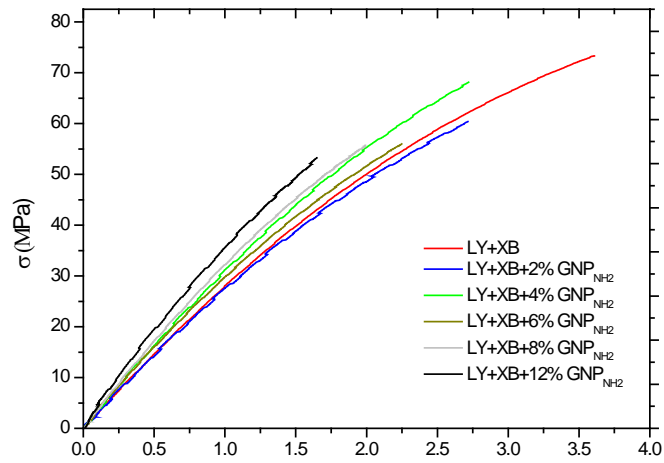
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Ensayos de tracción de nanocompuestos epoxi/ GNP*

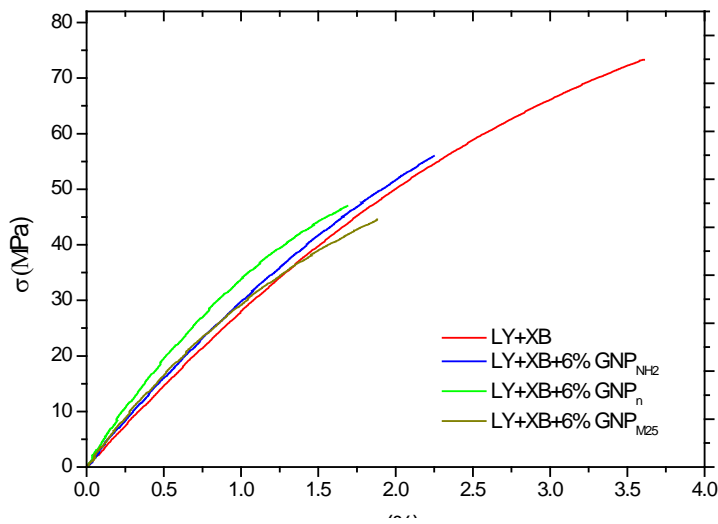
Se han obtenido las curvas tensión-deformación de termoestable epoxi y de los nanocompuestos epoxi /  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  con diferentes composiciones como se ilustra en la Figura 1 para las muestras más representativas. Sus propiedades de tracción se resumen en la Tabla 1. Se puede observar que los nanocompuestos muestran módulo más alto que la matriz epoxi puro que aumenta a medida que aumenta el contenido  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ . Sin embargo, los nanocompuestos tienen una menor resistencia, deformación a fractura y tenacidad que el termoestable epoxídico puro. Los nanocompuestos con  $\text{GNP}_n$ , presentan un comportamiento análogo al de los nanocompuestos epoxi /  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  (ver Figura 2 y Tabla 2).

En la Tabla 3 se comparan las propiedades mecánicas del termoestable epoxi y de los nanocompuestos conteniendo 6% en peso de los tres tipos de grafeno utilizados,  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ,  $\text{GNP}_n$  y  $\text{GNP}_{\text{M25}}$ . En todos los casos los nanocompuestos muestran un aumento de la rigidez con respecto al termoestable epoxi. La mejora en el módulo se puede atribuir al alto módulo de la nanoláminas de grafeno. Yasmin et al [8] han reportado una variación análoga del módulo elástico de nanocompuestos de epoxi/ grafeno no funcionalizado con un grafeno similar a  $\text{GNP}_n$ . El nanocompuesto reforzado con 6%  $\text{GNP}_n$  muestra 40% de aumento del módulo de elasticidad, un incremento similar se alcanza para epoxi/ $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  cuando el contenido  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  es 12% (ver Tabla 1).

El desequilibrio estequiométrico originado por la reacción de los grupos amino de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  y epoxi daría lugar a redes con menor densidad de reticulación, por lo tanto nanocompuestos  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  tienen un módulo más bajo que los nanocompuestos epoxi/ $\text{GNP}_n$ .



**Figura 1.** Curvas tensión-deformación para nanocompuestos epoxi/GNP<sub>NH2</sub>



**Figura 2.** Curvas tensión-deformación para nanocompuestos epoxi/GNP conteniendo 3% en peso de los diferentes tipos de grafeno.

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos epoxi/GNP<sub>NH2</sub>

	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)	Tenacidad (MJ·m <sup>-3</sup> )
LY+XB	2.9±0.2	65±4	3.0±0.2	1.30±0.1
LY+XB+2%GNP <sub>NH2</sub>	3.0±0.1	60±2	2.6±0.2	0.92±0.6
LY+XB+4%GNP <sub>NH2</sub>	3.4±0.1	66±6	2.5±0.3	1.04±0.06
LY+XB+6%GNP <sub>NH2</sub>	3.4±0.1	53±3	2.0±0.2	0.70±0.04
LY+XB+8%GNP <sub>NH2</sub>	3.5±0.2	54±4	1.9±0.2	0.61±0.04
LY+XB+12%GNP <sub>NH2</sub>	4.2±0.4	56±8	1.8±0.3	0.48±0.04

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos epoxi/GNP<sub>n</sub>

	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	Toughness (MJ·m <sup>-3</sup> )
LY+XB	2.9±0.2	65±4	3.0±0.2	1.30±0.1
LY+XB+ 2%GNP <sub>n</sub>	3.3±0.2	56 ±4	2.3±0.2	0.76±0.06
LY+XB+ 4%GNP <sub>n</sub>	3.7±0.2	46±4	1.8±0.2	0.51±0.04
LY+XB+ 6%GNP <sub>n</sub>	4.1±0.3	48±1	1.8±0.1	0.47±0.04

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos epoxi/GNP, conteniendo 6 % en peso de los tres tipos de GNP

	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	Toughness (MJ·m <sup>-3</sup> )
LY+XB	2.9±0.2	65±4	3.0±0.2	1.30±0.1
LY+XB+ 6%GNP <sub>NH2</sub>	3.4±0.1	53±3	2.0±0.2	0.70±0.06
LY+XB+ 6%GNP <sub>n</sub>	4.0±0.3	48±1	1.8±0.1	0.47±0.04
LY+XB+ 6%GNP <sub>M25</sub>	3.6±0.2	44±2	1.7±0.1	0.49±0.04

Los nanocompuestos epoxi / grafeno preparados con 6% GNP<sub>M25</sub> grafeno tienen un módulo más bajo que los nanocompuestos epoxi preparados con 6% GNP<sub>n</sub>, esto es una consecuencia de la diferencia de dimensiones del tipo de grafeno. Las nanoláminas de mayor tamaño tienen tendencia a doblarse, de hecho se ha demostrado que las nanoláminas de GNP<sub>M25</sub> adoptan formas onduladas y arrugadas que pueden reducir de forma efectiva el módulo elástico [13].

La resistencia a la tracción de los nanocompuestos epoxi / GNP<sub>NH2</sub> para contenidos de GNP<sub>NH2</sub> bajos (2-4% en peso) es similar a la del termoestable epoxídico, mientras que un mayores contenido de GNP<sub>NH2</sub> conllevan una disminución de la resistencia a la tracción (véase la Tabla 1). Este comportamiento se asocia a una mala dispersión, el mayor contenido de nanopartículas favorece su agregación. Estos agregados pueden inducir concentración de tensiones y provocar un fallo prematuro [8,13]. La fuerza interfacial controla las propiedades mecánicas finales, por lo tanto la agregación de las nanoláminas y una débil adhesión interfacial entre las nanoláminas y la matriz epoxi, puede justificar la disminución de la resistencia. Los nanocompuestos obtenidos con los otros grafenos, GNP<sub>n</sub> y GNP<sub>M25</sub>, presentan resistencias más bajas, como se puede observar en las Tablas 2 y 3. El nanocompuesto epoxi / 6% GNP<sub>M25</sub> muestran una resistencia menor en comparación con el nanocompuesto epoxi /6% GNP<sub>n</sub>, esto podría ser debido a las diferentes dimensiones de los grafenos. La disminución en la resistencia a la tracción es menor en nanocompuestos epoxi / GNP<sub>NH2</sub> lo que está relacionada con los enlaces formados entre las nanoláminas de GNP<sub>NH2</sub> y la matriz epoxi.

Para todos los nanocompuestos la deformación a rotura disminuye a medida que aumenta el contenido de GNP. Las diferencias en la deformación a rotura de los tres tipos de

nanocompuestos están cerca del error experimental (véase la Tabla 3). Todos los nanocompuestos presentan tenacidades menores que el termoestable epoxídico, es decir, los nanocompuestos son más frágiles. La deformación a rotura y la tenacidad están relacionadas con las interacciones (adhesión) entre las fases, utilizando así  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  como refuerzo se obtiene el nanocompuesto menos frágil.

#### *Resistencia a cortadura de las uniones adhesivas con epoxi/ GNP*

La resistencia a cortadura de los adhesivos epoxi se ha determinado según la norma UNE-EN-ISO 1465 a 22°C con sustratos de aluminio en configuración de solape sencillo. Los tratamientos de superficie se han especificado en la parte experimental. Los experimentos se realizaron sobre las uniones recién preparadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

La resistencia a cortadura del adhesivo epoxi (LY + XB) depende del tratamiento de las superficies a unir, siendo un 10% más alta cuando se aplica el tratamiento completo T2 como se puede observar en la Tabla 4. Sin embargo, el tratamiento superficial no mostró ninguna influencia para adhesivos epoxi/grafeno. El mayor valor de la resistencia lo presenta el adhesivo epoxi (LY+XB), siendo la resistencia a cortadura para todos los adhesivos epoxi/grafeno menor, independientemente del tipo de grafeno. Este comportamiento se puede atribuir a la menor resistencia a la tracción y menor tenacidad de los nanocompuestos epoxi/GNP (ver Tablas 1-3).

Las resistencias a cortadura de los nanocompuesto conteniendo 1% de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  y 1% de  $\text{GNP}_n$  son más elevadas que las de los nanocompuestos conteniendo mayor cantidad de nanorrefuerzo (6%). Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura [8-11]. Específicamente, se ha encontrado que solo con bajos contenidos de GNP (0,5%) se mejora la resistencia de las uniones adhesivas y al aumentar la concentración de nanorrefuerzo (2% de GNP) el adhesivo se comporta como el adhesivo epoxi puro. Este comportamiento se ha atribuido a la formación de aglomerados de nanoláminas de grafeno que se favorece al aumentar su concentración.

Los adhesivos conteniendo 6% de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  o de  $\text{GNP}_n$  presentan resistencias similares al (ver Tabla 2), por lo tanto la formación de enlaces químicos entre  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  y la matriz epoxi no tiene influencia en la resistencia inicial de las uniones adhesivas.

**Tabla 4.** Resistencia a cortadura de uniones con adhesivos epoxi/GNP a 22°C. Tratamientos superficiales del aluminio: T1: baño alcalino y T2: baño alcalino + oxidación con Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Adhesivo	Resistencia (MPa)	Tratamiento superficial
LY+XB	9.3±0.8	T1
LY+XB	11.2±0.4	T2
LY+XB+6% GNP <sub>NH2</sub>	8.5±0.6	T1
LY+XB+6% GNP <sub>NH2</sub>	8.9±0.6	T2
LY+XB+6% GNP <sub>n</sub>	9.1±0.6	T1
LY+XB+6% GNP <sub>n</sub>	9.1±0.3	T2
LY+XB+ 1% GNP <sub>NH2</sub>	9.8±0.7	T2
Y+XB+1% GNP <sub>n</sub>	9.6±0.6	T2

## CONCLUSIONES

Este trabajo se ha investigado la influencia de tres tipos de grafeno en las propiedades mecánicas de una resina epoxi. Se utilizaron dos grafeno no-funcionalizado (GNP<sub>n</sub> y GNP<sub>M25</sub>) que tienen diferentes dimensiones y un grafeno amino funcionalizado (GNP<sub>NH2</sub>).

Se ha encontrado que todos los nanocompuestos epoxi/grafeno presentan mayor módulo que el termoestable epoxi. Cuanto mayor es el contenido en grafeno mayor es el módulo elástico. Sin embargo las nanoláminas grandes de GNP<sub>M25</sub> dan lugar a menores aumentos del módulo que las nanoláminas pequeñas de GNP<sub>n</sub>, lo que se atribuye a la tendencia a doblarse de las nanoláminas grandes de GNP<sub>M25</sub>. Las nanoláminas de GNP<sub>NH2</sub> dan lugar a menores aumentos de módulo que las nanoláminas de GNP<sub>n</sub> aun siendo ambas de tamaño similar, este comportamiento puede ser ocasionado por la formación de una red epoxídica más imperfecta debido a la presencia de GNP<sub>NH2</sub> reactivo con la resina.

La resistencia a tracción de nanocompuestos con bajo contenido de GNP<sub>NH2</sub> es similar a la del termoestable epoxi. Sin embargo, para contenidos altos de GNP<sub>NH2</sub> (≥ 6%) y para los nanocompuestos epoxi/GNP<sub>n</sub> y epoxi/GNP<sub>M25</sub> (2-6%), la resistencia a tracción es menor que la del termoestable epoxi. Este comportamiento se atribuye a la agregación de las



nanoláminas de grafeno al aumentar la concentración de nanorrefuerzo. La menor disminución de la resistencia a la tracción encontrada para nanocompuestos epoxi / GNP<sub>NH2</sub> puede ser la consecuencia de los enlaces formados entre nanoláminas de GNP<sub>NH2</sub> y la matriz epoxi.

Solo se ha encontrado influencia del tratamiento superficial en las uniones con adhesivo epoxi puro. La adición de nanoláminas de GNP<sub>NH2</sub> y de GNP<sub>n</sub> no mejora la resistencia a cortadura de las uniones adhesivas, los mejores resultados se han obtenido para contenidos bajos de nanorrefuerzos (1%).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España: Proyecto MAT2013-46695.

## BIBLIOGRAFÍA

1. K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi I, V.V. Tsukruk. Graphene polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog. Polym Sci.* **39**, 1934-1972 (2014)
2. L. Tang , Y. Wan, D. Yan, Y. Pei, L. Zhao, Y. Li, L. Wu, J. Jiang, G. Lai. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* **60**, 16-27 (2013)
3. J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam. Graphene nanoplatelets in epoxy systems: dispersion, reaggregation, and mechanical properties of nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* Doi.10.1155/2015/561742 (2015).
4. B. Ahmadi-Moghadam, M. Sharafimasooleh, S. Shadlou, F. Taheri. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. *Materials and Design* **66**,142–149 (2015).
5. I. Zaman, T.T. Phan, H. Kuan, Q. Meng, L.T.B. La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer* **52**, 1603-1611 (2011).

6. M. Fang, Z. Zhang, J. Li, H. Zhang, H. Lu, Y. Yang. Constructing hierarchically structured interphases for strong and tough epoxy nanocomposites by amine-rich graphene surfaces. *J. Mater. Chem.* **20**, 9635-9643 (2010).
7. Y. Wan, L. Tang, D. Yan, L. Zhao, Y. Li, L. Wu, J. Jiang, G. Lai. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Compos. Sci. Technol* **82**, 60-68 (2013).
8. A. Yasmin A, I.M. Daniel Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer* **45**, 8211-8219 (2004).
9. P. Jajibabu, M. Jagannatham, P. Haridoss, G.D.J. Ram, A.P. Deshpande, S.R. Bakshi. Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strength of epoxy adhesive joints. *Composites: Part A.* **82**, 53-64 (2016).
10. 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. Adhesion Adhesives* **68**, 407-410 (2016).
11. L. Guadagno, M. Sarno, U. Vietri, M. Raimondo, C. Cirillo, P. Ciambelli. Graphene based structural adhesive to enhance adhesion performance. *RSC Adv.* **5**, 27874-86 (2015).
12. B. Soltannia, F. Taheri. Influence of nano-reinforcement on the mechanical behavior of adhesively bonded single-lap joints subjected to static, quasistatic, and impact loading. *J Adhes. Sci. Technol.* **29**, 424-442 (2014).
13. S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *European Polymer Journal* **61**, 206–214 (2014).