

Modelización multiescala del comportamiento interfacial nanopartícula-matriz en nanocomposites poliméricos de grafeno

J.M. Muñoz Guijosa¹, G. Fernández Zapico²

¹Dpto. de Ingeniería Máquinas. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. JMGuijosa@upm.es

²Dpto. de Ingeniería Máquinas. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales Universidad Politécnica de Madrid. g.fzapico@upm.es

El grafeno es un material en auge que está causando un gran impacto en diversos campos de investigación. El grafeno muestra unas excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas que hacen del mismo un material muy atractivo para múltiples aplicaciones, una de las cuales son los nanocomposites poliméricos. Desde el punto de vista teórico, la adición de grafeno sobre una matriz polimérica mejora considerablemente las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, no se ha conseguido los niveles de mejora esperados. Este fenómeno, se puede explicar por dos causas: una, la debilidad de la interfaz matriz-nanopartícula, y dos, por las desalineaciones o incorrecta dispersión del grafeno.

Este trabajo muestra el desarrollo de una herramienta que considera el comportamiento, a nivel nanométrico, de la interfaz matriz-nanopartícula, incluyendo el daño existente en ésta, de modo que se pueden reproducir fenómenos detectados experimentalmente a nivel macrométrico, como la pérdida de rigidez con la deformación o el efecto de la desalineación de las nanopartículas. No existen a fecha de hoy muchos modelos teóricos con esta capacidad y correlación con los experimentos disponibles en la literatura. Se basa en el uso de mapas de daño, que permiten la homogeneización de las propiedades mecánicas en la interfaz, lo cual desbloquea el problema de capacidad de cálculo existente si se desea utilizar el modelo CZM a escala macrométrica.

1. Introducción

El grafeno es un alótropo del carbono con configuración sp^2 . Es un material plano considerado bidimensional. Los átomos de carbono enlazan mediante enlaces covalentes formando hexágonos, unidos entre sí (**Figura 1**). El grafeno muestra excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas [1-4]. Estas extraordinarias propiedades implican un amplio campo de futuras y actuales aplicaciones que comprenden sectores tan dispares como el de la construcción, el biomédico y el electrónico, entre otros muchos [2,4].

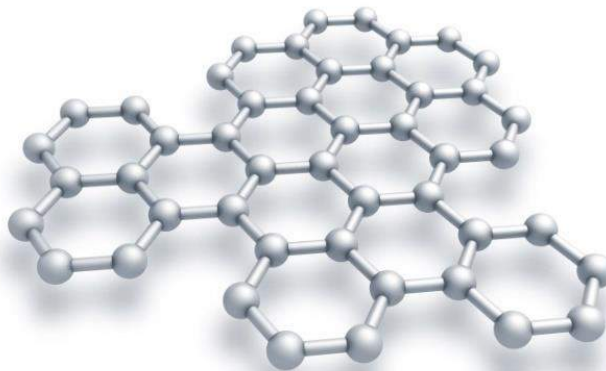


Figura 1: Lámina de grafeno

Los materiales compuestos con una matriz orgánica y grafeno como material disperso de refuerzo muestran unas propiedades mecánicas muy superiores a la de la matriz por sí sola. En especial, la mejora en cuanto al comportamiento a fatiga que se obtiene mediante la adición de óxido de grafeno a ciertos polímeros como el epoxy, hacen de este elemento una interesante opción como filler en nanocomposites poliméricos. Sin embargo, las propiedades mecánicas que se obtienen en la práctica distan de los valores teóricamente obtenibles. Esta diferencia es debida, entre otras causas, a la deficiente adhesión interfacial entre la nanopartícula y la matriz [5].

En este trabajo se plantea un modelo multiescala que simula el comportamiento interfacial entre el óxido de grafeno y la matriz de epoxy mediante un modelado tipo Cohesive Zone (CZM) [6-8] a nivel micromecánico y una distribución estadística de desalineaciones y dispersiones a nivel macromecánico. El modelo permite la obtención de resultados mucho más acordes a los datos experimentales.

Además de los parámetros interfaciales, el modelo permite, por ejemplo, predecir los porcentajes de grafeno necesarios para conseguir las características mecánicas deseadas en el nanocomposite, y por tanto tomar decisiones sobre la viabilidad económica de la solución frente a otras alternativas. El sistema propuesto es además una alternativa con un coste menor a las basadas en la medida del desplazamiento de algunas bandas del espectro Raman en función de una deformación estática impuesta a la probeta [9].

2. Modelo CZM

Para modelizar el comportamiento se va a utilizar un programa comercial de elementos finitos (COMSOL). Partiendo de las propiedades del material a escala nano, se crea un material homogéneo a escala nano. A partir del material único, se malla el material a escala macro o meso, siendo los elementos del mallado el material homogéneo (Figura 2).

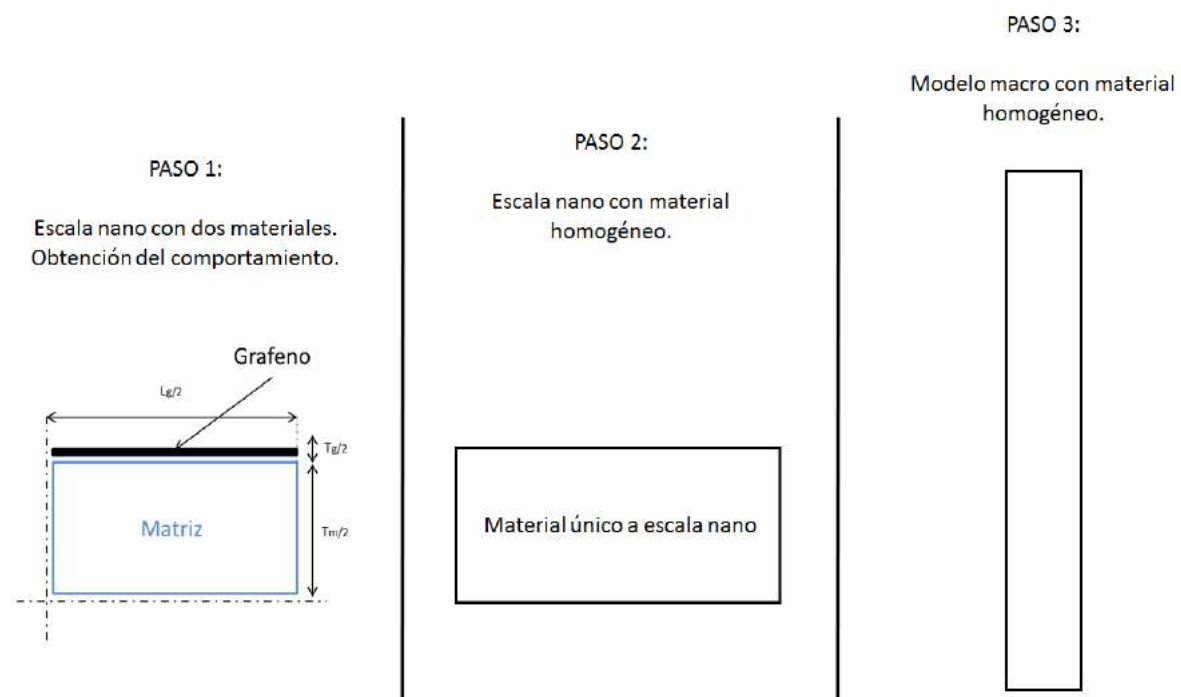


Figura 2: Proceso de modelización del material.

2.1. Modelo a escala nanométrica:

El modelo “Cohesive Zone Model” (CZM) es bilineal y viene definido por tres fases representativas del estado de la adhesión superficial. Las tres fases se muestran en la Figura 3. La primera fase representa un estado interfacial de cohesión. La segunda fase representa un nivel de daño determinado en la interfaz. En la tercera, la nanopartícula se ha separado en su totalidad de la matriz, sustituyendo la fricción a la cohesión como mecanismo de transmisión de esfuerzos. El modelo se extiende también al comportamiento en el eje perpendicular a la nanopartícula.

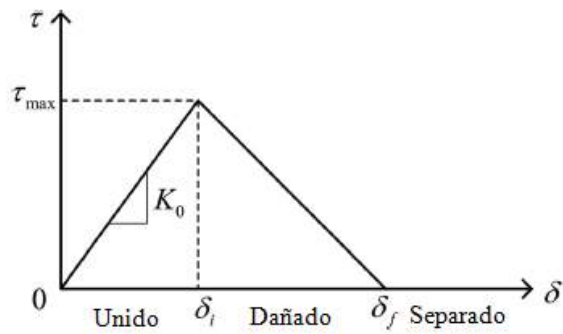


Figura 3: Modelo CZM

Las ecuaciones que rigen este comportamiento (**Ecuación 1**, **Ecuación 2**, **Ecuación 3**, **Ecuación 4** y **Ecuación 5**) vienen definidas por los parámetros c , que simboliza la energía de resistencia a fractura, τ_{max} , máxima tensión que soporta la interfaz, δ_0 , valor de la separación entre materiales en la interfaz a partir del cual se comienza el daño, δ_f , desplazamiento a partir del cual el daño desemboca en separación total y rotura de la interfaz. Por último, K_0 , la rigidez de la interfaz .

$$c = \frac{1}{2} \tau_{max} \delta_f \quad (1)$$

$$\tau = K_p \delta \quad (2)$$

$$\delta_0 = \frac{\tau_{max}}{K_0} \quad (3)$$

$$damage = \left(\frac{u-u_0}{u} \right) \left(\frac{u_f}{u_f-u_0} \right) \quad (4)$$

$$K = K_p (1 - damage) \quad (5)$$

La validación del modelo a escala nano se realiza a partir del del trabajo teórico y experimental de G. Guo [6] y L. Gong [7] y Munoz-Guijosa [10]. Los parámetros y datos iniciales usados son los mismos que los dispuestos en dichos artículos. Donde “l” hace referencia a la longitud, “t” al espesor. Los subíndices “g” hacen referencia al grafeno, mientras que los “m” hacen referencia a la matriz:

$$l_g=l_m=21,8 \mu\text{m}$$

$$t_g=0,35 \text{ nm}$$

$$K_p=74 \text{ TPa}$$

$$c=0,08 \text{ N/m}$$

$$\tau_{max}=0,5 \text{ MPa}$$

Las propiedades de la matriz y el grtafeno se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1: Propiedades mecánicas de los materiales		
	Resoltech 1050	Grafeno
Módulo de Young (GPa)	3.45	1000
Coefficiente de Poisson	0.39	0.165
Densidad (kg/m³)	1120	2250

En la **Figura 4** se muestra la validación del modelo a escala nano. En la gráfica de la izquierda se muestra el modelo propuesto por G. Guo y a la derecha los resultados propios. Se observa una buena correlación entre los resultados experimentales y el modelo realizado.

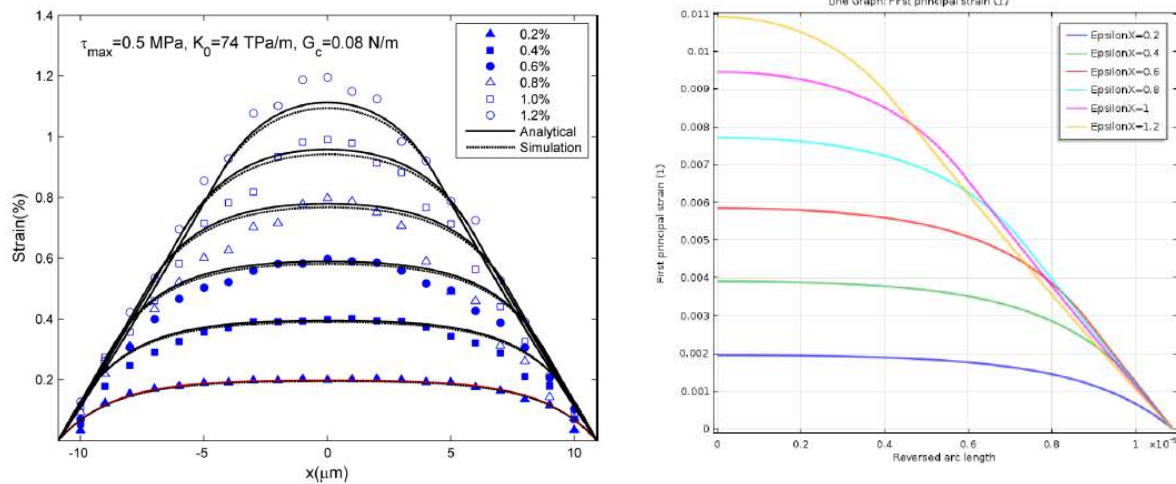


Figura 4: Validación del modelo. Resultados de [6] (izquierda) frente a los del modelo propuesto (derecha)

2.2. Homogenización:

Se analiza el comportamiento del material a escala nano y se observa una relación prácticamente lineal entre el daño y la pérdida de propiedades mecánicas. La Figura 5 muestra como al aumentar el daño se reduce progresivamente el módulo de Young en la primera dirección principal.

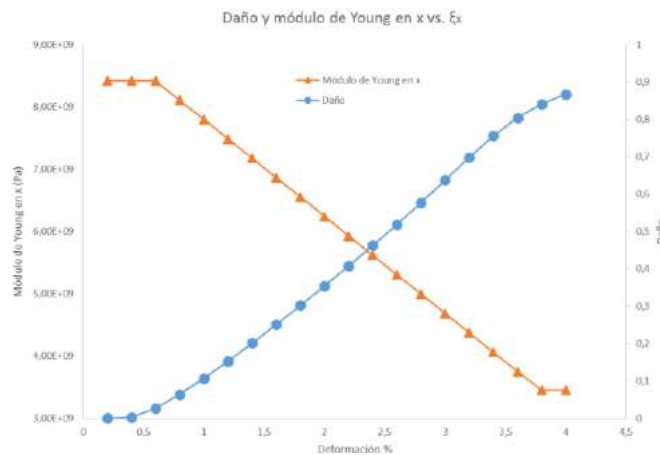


Figura 5: Relación entre e módulo de Young y el daño.

El paso a material único se realiza a través del modelo de Halpin-Tsai pero modificado para poder introducir el daño. El material único se define como material ortorrómbico. A partir de lo que se deforma el material en los distintos sentidos se obtiene un daño único (Ecuación 6) que afecta a las propiedades mecánicas del material.

$$Daño(\varepsilon_x, \varepsilon_y) = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_{XComienzoDaño}}{\varepsilon_{XFinDaño} - \varepsilon_{XComienzoDaño}} - K_1 \varepsilon_y \langle \varepsilon_x - K_2 \rangle \quad (6)$$

2.3. Modelo a escala macrométrica:

Una vez definido el material único a escala nano, se pasa a escala macro. Para ello se define un modelo en el que cada elemento del mallado tenga las propiedades del material único. Los elementos del modelo se orientan aleatoriamente y al realizar un desplazamiento sobre el modelo, el programa reconoce la deformación que sufre cada elemento y actualiza el valor del daño en cada elemento, así tantas veces como pasos de carga se indique al proceso (Figura 6).

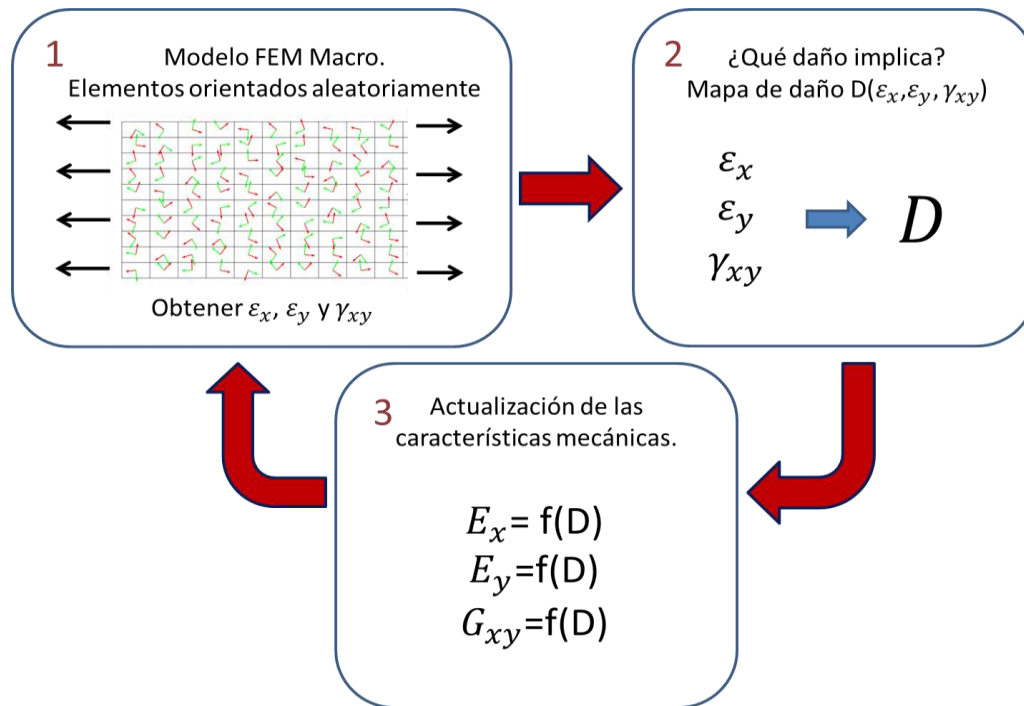


Figura 6: Proceso de actualización de daño a escala macro.

3. Modelo macromecánico del material.

Los resultados de las simulaciones para distintos parámetros se muestran en **Figura 7**, **Figura 8** y **Figura 9**. Se observa cómo, al variar los parámetros, varía el comportamiento del material a escala macromecánica. Como es lógico, al mejorar las propiedades interfaciales del material a escala nano, se consigue mejorar las propiedades del material a escala macro.

En la **Figura 7** se muestra el efecto de la variación de la rigidez de la interfaz K_p . Se observa que al aumentar K_p se consigue retrasar considerablemente la aparición del daño. Por ejemplo, al aumentar el valor de K_p cinco veces el comienzo de daño pasa de 0,6% a valores de 1,5%, mientras que al reducir K_p cinco veces se obtienen valores de comienzo de daño de 0,1% de deformación.

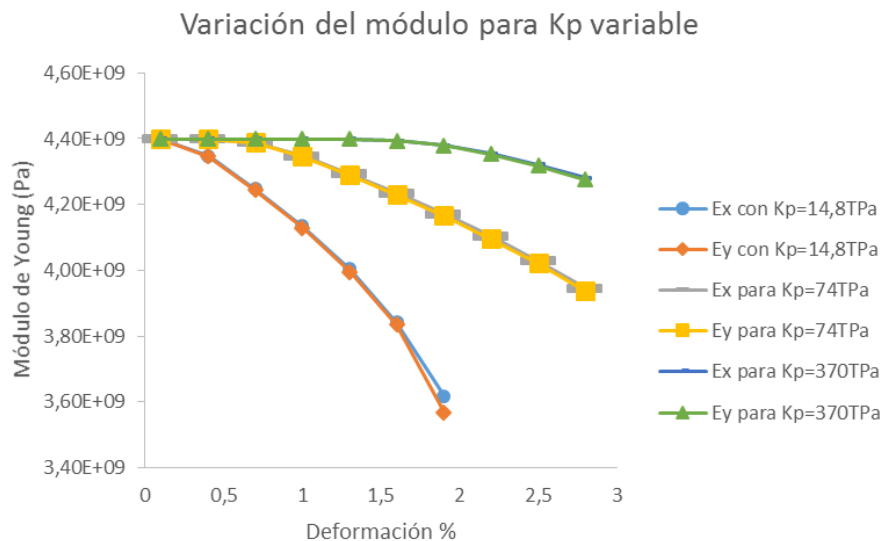


Figura 7: Comportamiento del material para distintos parámetros de K_p .

En la **Figura 8** se muestra el efecto de la variación de la energía de rotura τ . Se observa que al aumentar τ se consigue retrasar la aparición del daño. Al aumentar el valor de τ un veinte por ciento, el comienzo de daño pasa

de 0,4% a valores de 0,9%, mientras que al reducir τ un veinte por ciento, se obtienen valores de comienzo de daño muy similares al del caso base, eso sí, la pendiente de decrecimiento del módulo de Young no es mucho más acusada al reducirse la resistencia.

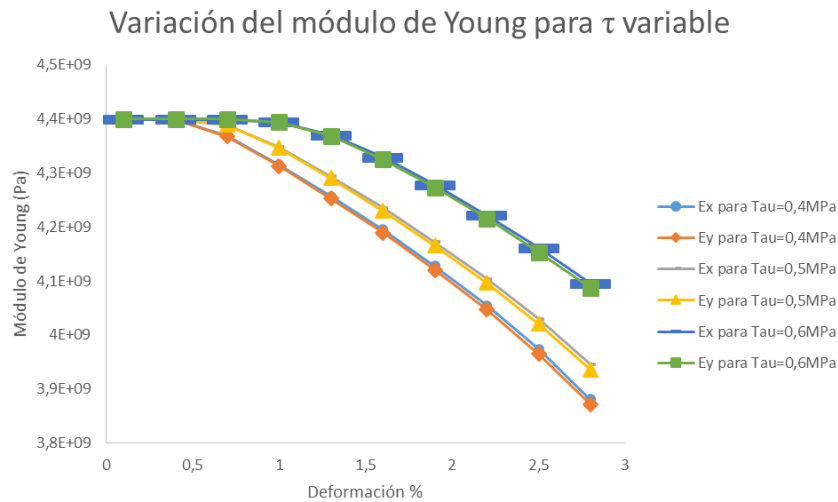


Figura 8: Comportamiento del material para disitntos parámetros de τ .

En la **Figura 9** se muestra el efecto de la variación de la energía de rotura G_{II} . Al aumentar el valor de G_{II} dos veces, para grandes deformaciones se consigue un mejor comportamiento mecánico. Sin embargo, para deformaciones medianas y pequeñas el efecto de G_{II} no es muy representativo.

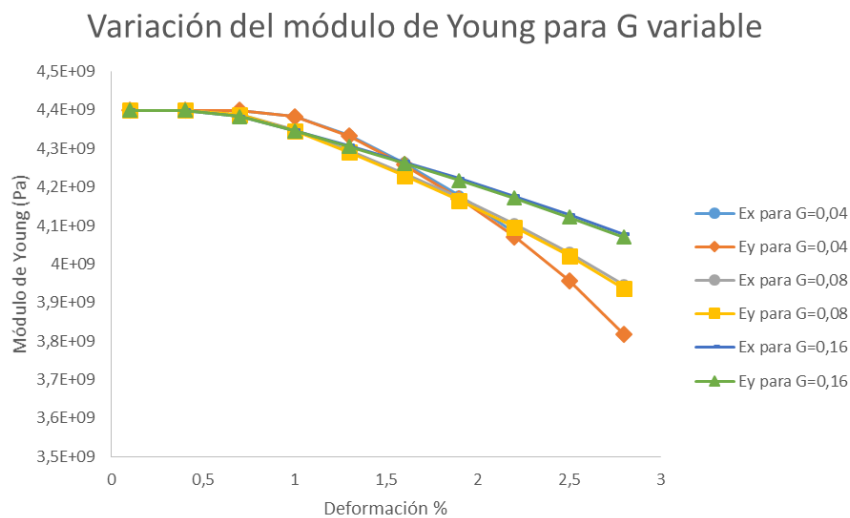


Figura 9: Comportamiento del material para disitntos parámetros.

Estos resultados se comparan con los teóricos de Halpin-Tsai. Teóricamente, según Halpin-Tsai para el volumen de fibra utilizado se debería obtener un módulo de Young de 5,35 GPa a escala macro. Los resultados de esta herramienta de cálculo muestran que este valor es 4,4 Gpa, lo cual se acerca más a los resultados experimentales obtenidos en el estudio bibliográfico. La causa de esta diferencia es la no toma en consideración del daño en la interfaz.

Esta discrepancia se puede comprobar también en [5], donde se muestra cómo para porcentajes de grafeno del 0,5% no se consigue alcanzar los resultados teóricos marcados por el modelo de Halpin-Tsai (**Figura 10**). En dicha figura se muestra además el efecto del grafeno sobre las propiedades mecánicas del composite.

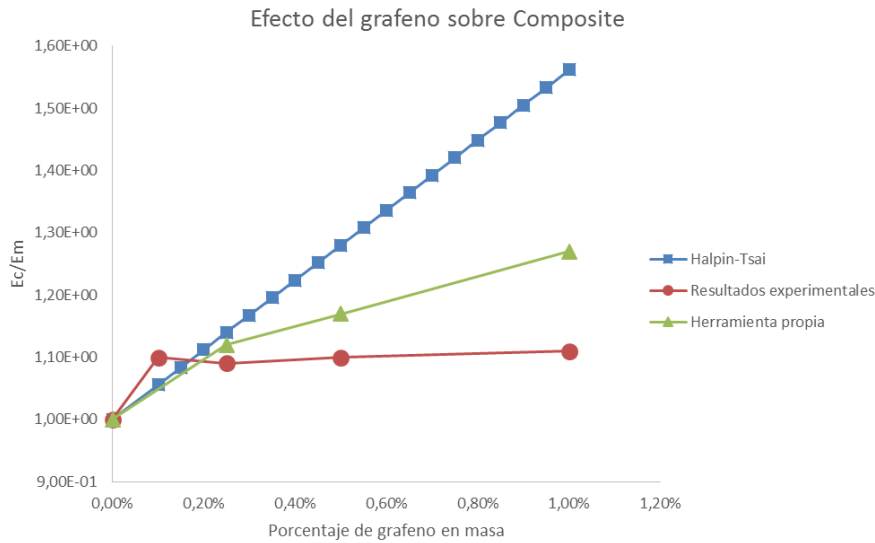


Figura 10: Datos experimentales vs. Modelo Halpin-Tsai

4. Conclusiones

Este trabajo presenta un modelo multiescala que permite la cuantificación de las propiedades elásticas resultantes de un nanocomposite con una precisión mayor que la de modelos existentes. La razón es la toma en consideración del daño en la interfaz nanopartícula-matriz, así como la correcta simulación de la desalineación o la incorrecta dispersión de las nanopartículas en la matriz. El modelo define un material homogéneo a escala nano a partir de un modelo CZM (Cohesive Zone), que permite pasar a escala macro a través de la introducción de un parámetro de daño.

El modelo desarrollado consigue unas predicciones de comportamiento bastante más cercanas a las experimentales que las de otros modelos como el de Halpin-Tsai.

El modelo permite la predicción del comportamiento del material para diferentes parámetros interfaciales. Se observa que al mejorar las propiedades a escala nano del material se consiguen mejoras en el comportamiento mecánico a escala macro como era de esperar.

5. Referencias

- [1] A. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature materials* VOL 6 MARCH 2007.
- [2] Zhu, Yanwu ; Murali, Shanthi ; Cai, Weiwei ; Li, Xuesong ; Suk, Ji Won ; Potts, Jeffrey R. ; Ruoff, Rodney S, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906–3924.
- [3] U. K. Sur, Graphene: A rising star on the Horizon of Materials Science. *International Journal of Electrochemistry*. Volume 2012, January
- [4] M. Sharon. a. M. Sharon. Graphene. An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications, Scievner Publishing. ISBN 978-1-118-84256-0
- [5] D. R. Bortz, E. Garcia Heras, I. Martín-Gullon. Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites. *Macromolecules* 2012, 45, 238-245.
- [6] G. Guo, Y. Zhu. Cohesive-Shear-Lag Modeling of Interfacial Stress Transfer Between a Monolayer Graphen and a Polymer Substrate. *Journal of Applied Mechanics*, March 2015, Vol. 82, 031005-1-031005-7.

- [7] L. Gong, I. A. Kinloch¹, R. J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov. Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite. *Advanced Materials*, 2010, Vol.22(24), pp.2694-2697
- [8] Tao Jiang , Rui Huang , and Yong Zhu. Interfacial Sliding and Buckling of Monolayer Graphene on a Stretchable Substrate. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 396–402
- [9] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, and Hyeonsik Cheong. Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2012, 12, 4444–4448
- [10] Munoz-Guijosa, J. M., Development strategies for mechanical elements based on carbon nano-composites, *Industrial Workshop on Multi-scale and multi-physics materials modeling for advanced industries*, Madrid, January 2016.