

Nuevos nanocomposites grafeno/líquido iónico en matriz epoxi

Noelia Saurín Serrano, José Sánes Molina, María Dolores Bermúdez Olivares
Grupo de Ciencia de Materiales Metalúrgica. Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación.
Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar. C/ Doctor Fleming s/n. 30202 Cartagena
Teléfono: 868 07 11 79
Email: noelia.saurin@upct.es

Resumen. En el presente trabajo se han preparado nanocomposites de matriz epoxi (RE) modificada mediante la adición de partículas de grafeno 1 o 2 capas (PG) y mediante la adición de PG y del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolium (LI). Se han preparado también dispersiones de LI con PG con el fin de observar su comportamiento como lubricante externo. Se han realizado ensayos de punzón sobre disco con el fin de estudiar la resistencia al desgaste adhesivo y abrasivo de las muestras. Se han estudiado los mecanismos de daño superficial mediante microscopía electrónica de barrido y perfilometría óptica, así como las propiedades térmicas de las nuevas dispersiones.

1. Introducción

Desde el descubrimiento del grafeno [1], un material de espesor atómico con extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, su uso en nanomateriales híbridos está experimentando un fuerte crecimiento en numerosas aplicaciones debido a la mejora en las propiedades superficiales que este aditivo produce.

Los materiales de matriz epoxi son frecuentemente utilizados por su gran estabilidad térmica y su buen comportamiento tribológico, sin embargo, muestran una baja resistencia al desgaste. Se ha demostrado que el uso de líquidos iónicos como lubricantes dispersos en la matriz de resina epoxi mejora notablemente sus propiedades tribológicas con respecto al comportamiento de RE pura [2].

Recientes publicaciones [3] muestran que se han conseguido mejoras en cuanto a las propiedades tribológicas respecto a RE pura en nanocomposites formados por dispersiones de NT y PG y de LI y NT.

El objetivo de éste artículo es determinar el efecto de la adición de LI y PG en los nuevos nanocomposites de RE así como el efecto de nuevas dispersiones que combinan LI y PG como lubricación externa de RE en ensayos de fricción punzón sobre disco.

2. Materiales y métodos

Se han preparado nanocomposites de matriz epoxi (RE) modificada mediante la adición de partículas de grafeno 1 o 2 capas (PG) en una proporción de 0.1% en peso y mediante la adición de PG y del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolium (LI), para obtener muestras de (RE + 0.1%PG) y (RE + LI + 0.1%PG) respectivamente. Se han preparado también dispersiones de LI con una proporción de un 0.1%PG.

El líquido iónico (LI) fue utilizado en estado de recepción (pureza > 97%; Sigma-Aldrich; Alemania).

El grafeno fue suministrado por Avanzare (Logroño, España). Los productos de partida para obtener la resina epoxi fueron suministrados por JEMG Gazacim Composites (España).

La obtención de probetas de resina epoxi y la determinación de sus propiedades se realizó según la norma UNE-EN ISO 3673-2 [4]. Para la preparación de la resina pura, en un recipiente, se añade la cantidad de prepolímero (72 gr) y seguidamente la de endurecedor (28gr). Se cierra el recipiente, se le aplica vacío y se mezcla en el mismo mediante unas espas accionadas por un taladro durante un minuto. Posteriormente se vierte sobre el molde a través de un filtro para eliminar burbujas. Por último, se procede a un curado en estufa a 60 °C durante dos horas y un postcurado de 24 horas a temperatura ambiente. Para la preparación del nanocomposite (RE + 0.1%PG), se vertió la cantidad de prepolímero (79.93gr) al molde de preparación y la de PG (0.1gr), se procedió a un agitado con la ayuda del dispersador IKA Digital Ultra Turrax a 1600 rpm durante treinta segundos, se añadió la cantidad de endurecedor (27.93gr) y se procedió a su mezclado siguiendo el proceso descrito anteriormente. En el caso de la preparación del nanocomposite (RE + LI + 0.1%PG), primero se mezclaron las cantidades de LI (9 gr) y de PG (0.1gr) en un mortero de ágata y se le somete a cinco minutos de molienda mecánica, posteriormente, se somete a su agitación (IKA Digital Turrax a 1600 rpm) durante 30 segundos. La dispersión resultante se añade al recipiente de preparación junto a la cantidad de prepolímero (62.9gr) además del endurecedor en un 28% en peso (28gr) y se procede a su mezcla y curado en las condiciones descritas anteriormente.

Para la dispersión de lubricación externa (LI + 0.1%PG) se pesaron en un mortero de ágata la cantidad de LI (0.9923gr) y la de PG (0.0009gr), se procedió a su molienda y posterior agitado en las mismas condiciones que las descritas anteriormente.

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler-Toledo para determinar las temperaturas de transición vítrea. Los ensayos se realizaron con muestras de aproximadamente 10 mg en atmósfera inerte (N₂ de alta pureza) con un flujo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10° C/min. Se usó una termobalanza Shimadzu TGA-50, con muestras de 10 mg en régimen dinámico de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de 30° C a 800° C.

Los estudios tanto de las dispersiones de grafeno como de los nanocomposites mediante microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010. El equipo puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV y permite una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.

Las muestras observadas en TEM fueron obtenidas mediante una máquina cortadora Power Tome Ultramicrotomes, RMC Products (USA) modelo XL.

Los ensayos de fricción y desgaste se realizaron en un tribómetro ISC_200 utilizando probetas cuadradas (28 mm de lado x 3.5 mm de espesor), contra punzones provistos de bolas de acero AISI 316L de 1.6 mm de diámetro, bajo una carga normal de 4.9 N con una velocidad lineal de 0.10 m/s, para una distancia de deslizamiento de 500 m y un radio de giro de 9 mm. Las huellas de desgaste fueron medidas con un perfilómetro óptico de no contacto Taylor Hoson Talysurf CLI 500.

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades térmicas de las nuevas dispersiones

Como se puede comprobar en la Tabla 1 la adición de PG produce un ligero aumento de la temperatura de descomposición (Td) que sin embargo disminuye en el caso de la adición de LI + PG. En la misma tendencia, la temperatura de transición vítrea (Tg) aumenta ligeramente con respecto a la de RE con la adición de PG y disminuye en el caso de la adición de LI + PG.

3.2. Microscopía Raman confocal

En la figura 1 se muestra el espectro Raman para el PG y la dispersión de LI + PG, en el que se identifican los picos correspondientes a las banda característica G y las bandas 2D, originada por dispersión de segundo orden y D originada a través de defectos o desorden en la estructura grafítica. En la tabla 2 se especifica el número de onda en el que aparecen dichos picos. La relación I_D/I_G muestra el grado de defectos presentes en la muestra y el de I_{2D}/I_G indica el número de capas de PG presentes en la muestra. En la tabla 3 se muestran las relaciones mencionadas.

3.3. Resultados de ensayos bola sobre disco

En la tabla 4 se detallan los resultados de fricción y desgaste de los ensayos en seco de los nanocomposites, se observa que la adición de una nanofase a la matriz epoxi da como resultado una tasa de desgaste despreciable. La adición de un 0.1% de PG a RE reduce un 70.26% el valor de fricción, siendo la reducción en un 48.32% en el caso de la adición de LI + 0.1%PG, como se observa en la figura 3.

Tabla 1. Estabilidad térmica

Material	Td (°C)	Tg (°C)
RE	343,86	64,41
RE + PG	348,45	66,97
RE + LI + PG	327,6	47,96
LI + PG	418,72	114,49

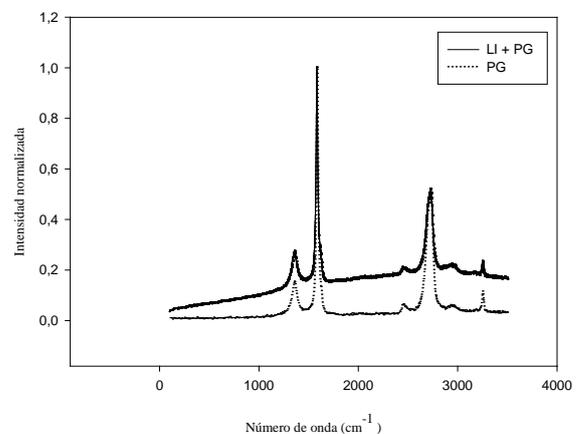


Figura 1. Espectro Raman

Tabla 2. Información espectroscopía Raman

Material	Banda D	Banda G	Banda 2D
PG	1358,29	1581,85	2721,83
LI + PG	1356,71	1583,32	2728,29

Tabla 3. Relación de intensidades.

Material	I _D /I _G	I _{2D} /I _G
PG	0.158	0.516
LI + PG	0.276	0.522

En la tabla 5 se muestran los resultados de fricción de los ensayos de lubricación externa en los que queda demostrado que la adición de una nanofase a LI aumenta la fricción. La figura 3 muestra las huellas obtenidas mediante microscopía SEM a 200 aumentos en las que se observa el descenso del desgaste en las nuevas dispersiones.

Tabla 4. Resultados de fricción y desgaste de ensayos en seco

MATERIAL	FRICCIÓN	TASA DESGASTE (mm ³ /Nm)
RE (200m)	0.155 (0.015)	8.09 x 10 ⁻⁴ (2.35x10 ⁻⁴)
RE + 0.1%PG	0.068 (0.010)	Despreciable
RE + LI + 0.1%PG	0.117 (0.009)	Despreciable

Tabla 5. Resultados de fricción y desgaste de ensayos de lubricación externa

MATERIAL	FRICCIÓN	TASA DESGASTE (mm ³ /Nm)
LI	0.038 (0.002)	Despreciable
LI + 0.1%PG	0.056 (0.004)	Despreciable

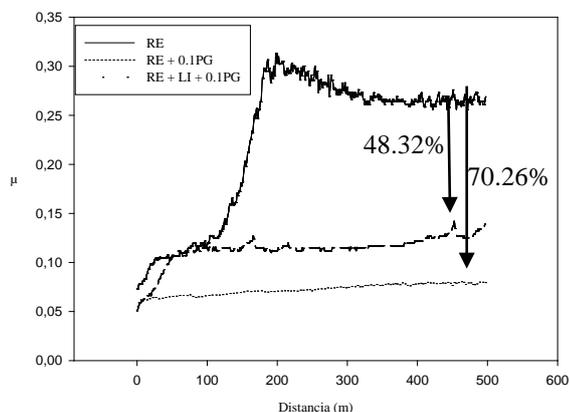


Figura 2. Evolución del coeficiente de fricción en ensayos en seco con la distancia

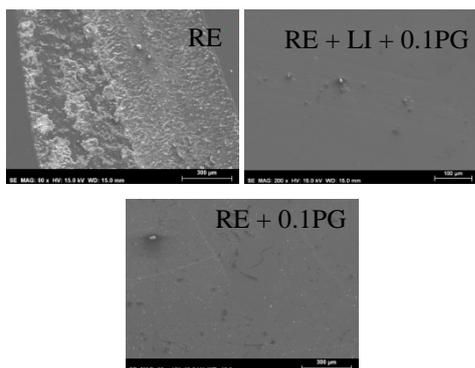


Figura 3. Micrografías electrónicas en huellas de desgaste. Ensayos en seco

La figura 4 muestra, se observa la modificación de la estructura de PG cuando se le añade LI y en su incorporación en la matriz epoxy.

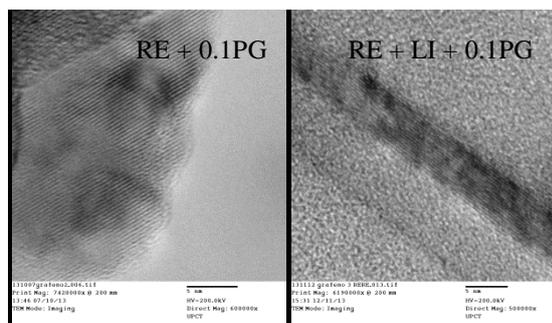
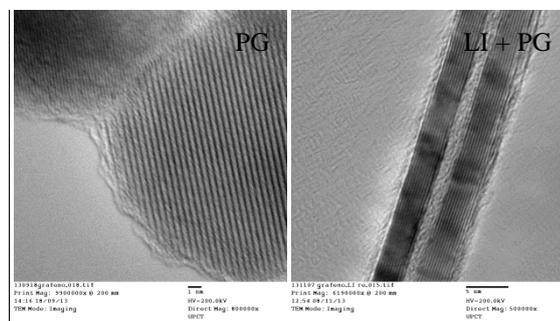


Figura 4. Imágenes TEM

4. Conclusiones

Se han obtenido nanocomposites de matriz epoxy por dispersión de PG, y PG y LI, obteniéndose como resultado de los ensayos de fricción, una reducción de un 70.26% y un 48.32% respectivamente, con respecto a los valores de coeficiente de fricción registrados en los ensayos de la RE. Se han desarrollado dispersiones en LI de 0.1% PG, obteniéndose un aumento en los valores de coeficientes de fricción registrados en ensayos de lubricación externa sobre RE, de un 33.08%.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2011-23162). Noelia Saurín Serrano agradece al Ministerio de Economía y Competitividad por la beca concedida por dicho organismo (Beca del Programa de Formación de Personal de Investigación BES-2012-056621).

Referencias

- [1] Novoselov, KS; Geim, AK; Morozov, SV; Jiang, D; Zhang, Y; Dubonos, SV; Grigorrieva, IV; Firsov, AA. (2004) "Electric field effect in automatically thin carbón films". Science 306, 5696, pp. 666-669.
- [2] Sanes, J; Carrión, F.J.; Bermúdez, M.D. (2007) "New epoxy-ionic-liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts" e-Polymers, 5. ISSN 1618-7229
- [3] Yue, L; Pircheraghi, G.; Manas-Zlozower, I. (2013) "Epoxy composites with carbon nanotubes and grapheme nanoplatelets – Dispersion and synergy effects" ACS Applied Materials & Interfaces,
- [4] "Plastics – Epoxy Resins – Part 2: Preparation of Test Specimens And Determination of Properties", UNE – EN ISO 3673-2, (2012)