

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE RESINAS EPOXI PARA SENSORES CAPACITIVOS

VANESA YUSTE SÁNCHEZ



INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

2019

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE RESINAS EPOXI PARA SENSORES CAPACITIVOS

VANESA YUSTE SÁNCHEZ
Ingeniería Química

Directores

Dr. Miguel Ángel López Manchado
Dra. Raquel Verdejo Márquez

A mis padres

Agradecimientos

Mi mayor y más sincero agradecimiento es para mis directores de tesis *Miguel Ángel López Manchado* y *Raquel Verdejo Márquez* por su apoyo, confianza y dedicación a lo largo de la tesis doctoral tanto a nivel profesional como personal.

Gracias al Grupo Ormazabal por liderar el proyecto “Medium Voltage Sensors for Smartgrid Applications – MVS” del que formamos parte mis directores y yo. Al igual que agradecida al Ministerio de Economía y Competitividad por financiar dicho proyecto a través del programa “Retos de Colaboración del programa estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación orientada a los retos de la sociedad” (RTC-2014-1730-3).

Al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros por haber podido trabajar en sus instalaciones.

A mis compañeros de grupo con los que he tenido la suerte de compartir conocimientos, experiencias y espacios: *Javier Carretero*, *Emil*, *Jorge*, a *Marianella* por su paciencia y positivismo, a *Mario Hoyos* por su tiempo y dedicación, a *Javier Araujo* siempre por sus buenas palabras, a *Amparo* por su energía, a *Mónica* por su entusiasmo, y a *Estela* por su motivación.

Además gracias a todos esos compañeros que pasaron por el grupo, que aun siendo por un tiempo determinado, consiguieron marcar un antes y después en mí: *Marta*, *Mar*, *Claudia*, *Héctor*, *Verónica*, *Imen*, y *Chema*.

No olvido a mis chicos del taller, *Alberto* y *Manuel*. Agradecida con ellos porque hicieron posibles todas mis ideas, e incluso cuando se necesitaron “para antes de ayer”, y también porque me supieron arrancar una sonrisa hasta en los peores momentos.

A los conocidos de otros grupos que de forma incondicional me echasteis una mano, bien con vuestro trabajo, bien con palabras de ánimo, *Marta F., Esperanza, Carolina, Pine, Alberto G., Ángel M.* y en especial, a los compañeros de Cauchos, *Alberto y Juan* que siempre estuvieron desde el primer momento.

También agradecida a mis amigos de batallas y confianzas, *María, Pilar, Francisco, Cástor y Marina.* Gracias por esos momentos, tanto de risas como de lloros, por nuestra complicidad, por vuestra paciencia y dedicación. Y cómo no mencionar a mi mayor apoyo, y consejero a lo largo de esta etapa de mi vida, mi amigo y compañero de fatigas, *Rubén*, porque sin él no hubiese sido posible.

Y por supuesto no puedo dejar atrás a mis amigos, que sin estar vinculados a la tesis doctoral, se hicieron partícipes de ella para darme siempre palabras de ánimo: *mi flaca Andrea, Mariló, Cristóbal, Jimena, Anaís, Marusiña, Chuchi, Albertino, Maroño, Cris, Evita, Jair Leal, Luismi, Jorge*, y a ti *Hugo* por descubrirme.

No me olvido de *María e Ignacio Mearín* por sus más que palabras, ni tampoco de mis chicas de *Enforma*.

Por último, a mi familia que con su ilimitada confianza siempre estuvieron y están para sacar lo mejor de mí: mis queridos padres, mis hermanas, cuñados, mis sobrinos y sobrinas, y sin duda, a mi abuela, un ejemplo de lucha y supervivencia.

Vanesa Yuste Sánchez

ÍNDICE GENERAL

	Listado de figuras	v
	Listado de tablas	xviii
PREFACIO	Motivación, objetivos y estructura de la tesis	1
	1. Motivación	3
	2. Objetivos	6
	3. Estructura de la tesis	7
	4. Bibliografía	8
CAPÍTULO I	Propiedades dieléctricas de resinas epoxi	9
	I.1. Resinas epoxi	11
	I.2. Materiales dieléctricos, polarización y constante dieléctrica	12
	I.3. Estrategias para mejorar la constante dieléctrica	16
	I.3.1. Materiales compuestos	16
	I.3.1.a. Inclusión de cargas	20
	i) Cargas cerámicas	20
	ii) Cargas conductoras	28
	iii) Cargas híbridas	34
	I.3.1.b. Funcionalización de cargas	36
	i) Cargas cerámicas	36
	ii) Cargas conductoras	41
	I.3.1.c. Recubrimientos de cargas	43

I.3.1.d. Aplicación de campos externos	49
I.3.2. Mezclas poliméricas	52
I.4. Conclusiones	55
I.5. Bibliografía	55
CAPÍTULO II Procedimiento experimental	65
II.1. Materiales	67
II.2. Caracterización de las cargas	70
i) Cargas de carbono	70
ii) Cargas cerámicas	75
II.3. Materiales compuestos: Preparación y caracterización	80
a) Preparación de los nanofluidos	80
i) Agitación mecánica	80
ii) Homogeneizador	81
iii) Ultrasonidos	81
iv) Mezclado por calandra	81
b) Caracterización de los materiales	83
II.4. Bibliografía	87
CAPÍTULO III Monitorización en tiempo real de la reacción de curado y post-curado	91
III.1. Introducción	93
III.2. Optimización de técnicas de dispersión	93

III.3. Monitorización en tiempo real de la reacción de curado y post-curado	99
a) Monitorización en tiempo real de la reacción de curado	101
i) Monitorización en tiempo real por espectroscopía dieléctrica de banda ancha	105
ii) Monitorización en tiempo real por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	112
iii) Monitorización en tiempo real por espectroscopía Raman	114
b) Monitorización en tiempo real de la reacción de post-curado	116
III.4. Conclusiones	118
III.5. Bibliografía	119
 CAPÍTULO IV Producción de materiales compuestos epoxi con alta constante dieléctrica	 123
IV.1. Introducción	125
IV.2. Incorporación de TRGO. Optimización de la formulación	126
i) Análisis del efecto de la concentración de sílice en la formulación	127
ii) Selección del medio de dispersión del TRGO	129
iii) Optimización del tiempo de mezclado	132
iv) Optimización de la concentración de cargas	134
IV.3. Materiales compuestos híbridos carbono/cerámicas	138
i) Cargas cerámicas de alta permitividad	138
ii) Materiales compuestos híbridos TRGO/BT _T	145

IV.4. Conclusiones	153
IV.5. Bibliografía	153
IV.6. Anexo	158
i) Aplicación de un campo eléctrico	158
ii) Material compuesto resina epoxi/nanopartículas de carbono.	161
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)	161
Negro de carbono de alta conductividad	164
CAPÍTULO V Mezclas resina epoxi/polímero conductor	169
V.1. Introducción	171
V.2. Mezclas resina epoxi/polianilina	172
V.3. Mezclas resina epoxi/polianilina-celulosa	178
V.4. Síntesis de polímeros conductores. Mezclas resina epoxi/polímero conductor	181
i) Síntesis y caracterización de los polímeros conductores	182
ii) Mezclas resina epoxi/polímeros conductores	184
V.5. Conclusiones	187
V.6. Bibliografía	187
CAPÍTULO VI Conclusiones	191
Anexos	195
1. Publicaciones	197
2. Contribuciones a congresos	197

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.-	Red de distribución eléctrica	3
Figura 2.-	Idealización de la red eléctrica inteligente de la Comunidad Europea	4
Figura 3.-	Características de la red eléctrica inteligente	5
Figura I.1.-	Diagrama TTT para un curado isotérmico de un termoestable.	12
Figura I.2.-	Tipos de polarización: a) electrónica; b) iónica; c) dipolar; d) interfacial.	13
Figura I.3.-	Mecanismos de la polarización en función de la frecuencia.	13
Figura I.4.-	Capacitancia: a) para aire; b) para material dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico externo.	15
Figura I.5.-	Estructuras cristalinas de a) BT cúbico; b) BT tetragonal; c) SrT; d) CCTO.	20
Figura I.6.-	Imágenes de SEM: a) resina epoxi pura y de un material compuesto con BaTiO ₃ con un diámetro de partícula de b) 100 nm y c) 200 nm.	21
Figura I.7.-	Propiedades dieléctricas de compuestos con un 40 % en volumen de BaTiO ₃ , con un diámetro de partícula de 0.1 μm en el composite-1, y de 0.2 μm en el composite-2.	22
Figura I.8.-	Difracción de rayos X para los BaTiO ₃ con distinto tamaño de partícula.	22
Figura I.9.-	Esquema de preparación de las muestras: a) infiltración de resina epoxi en la estructura de BaTiO ₃ preparada por ice-templating y b) recubrimiento con electrodos. c) Imagen de SEM de una sección paralela a la dirección de congelación con 10 % volumen de BT. d) Efecto de la alineación del BT en la respuesta dieléctrica.	23

Figura I.10.-	a) Esquema de preparación y b) imágenes SEM del material 3D-BaTiO ₃ .	24
Figura I.11.-	Propiedades dieléctricas de los materiales 3D-BaTiO ₃ .	25
Figura I.12.-	Propiedades dieléctricas de compuestos con BT y SrT a 1 kHz.	25
Figura I.13.-	Valores de la constante dieléctrica en función de a) la fracción en volumen de carga a 100 kHz, y b) la frecuencia con un 40 % en volumen.	26
Figura I.14.-	Imágenes de SEM de sistemas epoxi cargados con un 30 % en volumen de: a) SS-BT; b) TAM-BT; c) TAM-PMN.	27
Figura I.15.-	Efecto de los métodos de dispersión del CCTO en la resina en a) la constante dieléctrica, y b) las pérdidas dieléctricas. Efecto de los métodos de preparación del CEC en c) la constante dieléctrica, y d) las pérdidas dieléctricas.	28
Figura I-16.-	Representación esquemática de la teoría de percolación en materiales compuestos con cargas conductoras.	29
Figura I.17.-	Propiedades dieléctricas de las muestras con diferentes cantidades de negro de carbono.	30
Figura I-18.-	Constante dieléctrica del material curado a temperatura ambiente durante 7 días (izquierda) y curado a 125 °C durante 1 hora (derecha) en función de a), b) la frecuencia y c), d) la temperatura.	31
Figura I.19.-	Propiedades dieléctricas de las muestras con diferentes cantidades de EG.	32
Figura I.20.-	Imágenes de SEM de sistemas EG-epoxi variando el porcentaje de EG: a) 0.5 %; b) 1.0 %; c) 3.5 %; y d) 5.0 % en peso.	32
Figura I.21.-	Constante dieléctrica en función de la temperatura de a) la resina pura; y del material compuesto al b) 0.1 % en peso; c) 0.3 % en peso; y d) 0.5 % en peso de CNTs.	33

Figura I.22.-	a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia en muestras sin cargar y con un 20 % en volumen de CCTO, y de BaTiO ₃ ; b) Efecto de la relación CCTO:BaTiO ₃ en la constante dieléctrica del material con un 20 % en volumen a 100 Hz.	34
Figura I.23.-	Propiedades dieléctricas en función de la frecuencia de los materiales híbridos Al/BaTiO ₃ /epoxi.	35
Figura I.24.-	Esquema de reacción entre el BT funcionalizado con APTES y la resina epoxi.	37
Figura I.25.-	Constantes dieléctricas y pérdidas dieléctricas en función del porcentaje en volumen de BaTiO ₃ funcionalizado con APTES y dispersante (0.1 µm y 0.7 µm) a una frecuencia de 1 kHz.	38
Figura I.26.-	Constante dieléctrica en función de la fracción en volumen de BaTiO ₃ tratado con 1.5 % en peso de APTES a una frecuencia de 100 kHz.	38
Figura I.27.-	a) Modificación superficial del BT con un agente de acoplamiento de tipo silano. b) Variación de la constante dieléctrica en función del disolvente utilizado en la modificación.	39
Figura I.28.-	Mecanismo de reacción del PEG con el sistema epoxi.	40
Figura I.29.-	Constante dieléctrica en función de la frecuencia variando la concentración de PEG: a) sin BT y b) con 400 partes de BT por cada 100 partes de resina.	40
Figura I.30.-	a) Mecanismo de reacción entre el agente de curado y el Cr-Acac. Formación del sistema conjugado; b) Constante dieléctrica frente a la frecuencia para matrices modificadas con PEG, Cr-Acac, y ambos modificadores	41
Figura I.31.-	Constante dieléctrica de materiales compuestos con BT y PEG: a) sin y b) con modificador Cr-Acac.	41
Figura I.32.-	Propiedades dieléctricas de compuestos con MWNTs funcionalizados con TETA.	42

Figura I.33.-	Esquema de las estructuras formadas entre la resina epoxi y las láminas de RGO.	42
Figura I.34.-	Preparación de materiales compuestos epoxi reforzado con dopamina@BCZT.	43
Figura I.35.-	a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia de los materiales; b) Efecto del porcentaje de BCZT en las propiedades dieléctricas de los materiales a 1 kHz.	44
Figura I.36.-	a) Esquema de la estructura core-shell para esferas de aluminio; b) Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia a distintas concentraciones.	45
Figura I.37.-	Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia de los materiales cargados con poli(DVB)@MWCNTs con espesor de DVB: a) 60 nm y b) 10 nm.	45
Figura I.38.-	Variación de la conductividad con la frecuencia de los materiales cargados con: a) MWCNTs; b) poli(DVB)@MWCNTs con 10 nm de espesor de DVB.	46
Figura I.39.-	Esquema de la estructura DVB-GMA@MWCNTs.	47
Figura I.40.-	Efecto de la funcionalización de los CNTs con DVB-GMA en las propiedades dieléctricas de la resina.	47
Figura I.41.-	a) Esquema del tratamiento superficial y b) imagen de TEM del injerto de PCL en las partículas de BaTiO ₃ .	48
Figura I.42.-	Propiedades dieléctricas de los distintos porcentajes de PCL-BaTiO ₃ en la resina epoxi.	48
Figura I.43.-	Proceso experimental de las medidas dieléctricas durante la aplicación del campo eléctrico.	49
Figura I.44.-	Imágenes de microscopía óptica del proceso de alineamiento a 600 V mm ⁻¹ , 1 kHz previo al curado de la muestra a un 0.25 % en volumen de BT. La imagen superior izquierda corresponde al estado inicial sin campo. La escala es de 100 μm.	50

Figura I.45.-	a) Protocolos de curado con aplicación de campo eléctrico. b) Efecto de los protocolos de curado en la constante dieléctrica de un compuesto BT-epoxi, al 10 % en volumen.	50
Figura I.46.-	Esquema del mecanismo de orientación inducida en los MWCNTs al aplicar radiación de microondas.	51
Figura I.47.-	Imágenes de SEM de la superficie de fractura de materiales compuestos con un 0.1 % en volumen de CNTs curados con: a) radiación microondas, y b) temperatura. La radiación microondas se aplica perpendicular a la fractura.	52
Figura I.48.-	Distribución espacial de CNTs en los sistemas curados con un tratamiento térmico y de microondas, t-CNT/EP y m-CNT/EP respectivamente.	52
Figura I.49.-	a) Polimerización in situ de PANI; b) Constante dieléctrica en función de la frecuencia para distintas cantidades de PANI.	53
Figura I.50.-	Comportamiento dieléctrico de las mezclas PVDF-epoxi en función de la frecuencia.	54
Figura I.51.-	Comportamiento dieléctrico del compuesto 3D-BT/PVDF-epoxi en función de la frecuencia.	54
Figura II-1.-	Estructura de DGEBA.	67
Figura II-2.-	Espectro de ATR de resina pre-polímero y endurecedor.	67
Figura II-3.-	Mono-esterificación.	68
Figura II-4.-	Formación del di-éster.	68
Figura II-5.-	Esquema de la reacción de eterificación.	68
Figura II-6.-	Difractograma de la resina pura.	69
Figura II-7.-	Estructura del APTES (izquierda) y PEG (derecha).	69
Figura II-8.-	Imágenes de SEM de: a) nanotubos de carbono, NC7000 TM , b) y c) negro de carbono, Printex XE 2B.	71

Figura II-9.-	a) Difractograma del TRGO; b) Espectros Raman de las cargas de carbono.	72
Figura II-10.-	Imagen de TEM del TRGO a escala de 2 y 1 μm .	72
Figura II-11.-	Análisis XPS de TRGO, MWCNTs, y CB.	74
Figura II-12.-	Curvas de termogravimetría (TGA) de las cargas de carbono.	75
Figura II-13.-	Estructura tipo perovskita.	76
Figura II-14.-	Constantes dieléctricas a temperatura ambiente de BT_T , BT_C , y SrT .	76
Figura II-15.-	Esquema de la estructura de a) BT_C ; y b) BT_T .	77
Figura II-16.-	Difractogramas de las cargas cerámicas: a) BT_T ; b) BT_C ; y c) SrT .	78
Figura II-17.-	Imágenes de SEM de a) BT_T , y b) SrT , escala 10 μm .	78
Figura II-18.-	Espectros Raman de: a) BT_T ; b) BT_C ; c) SrT ; y d) Sílice.	79
Figura II-19.-	Análisis termogravimétrico de la sílice y los titanatos.	79
Figura II-20.-	a) Impulsor Sawblade; b) Flujo radial.	80
Figura II-21.-	a) Homogeneizador Ultra-Turrax; b) Punta de ultrasonidos.	81
Figura II-22.-	a) Esquema de la calandra; b) Agitación mecánica a vacío; c) Estufa.	82
Figura II-23.-	a) Marco y contramoldes de probetas; b) Moldes de silicona.	83
Figura II-24.-	a) Medidor de flujo de calor; b) Discos del medidor de flujo; c) Esquema del proceso de medida de los flujos de calor a través de las muestras.	84
Figura II-25.-	a) Equipo de espectrometría de banda ancha; b) Esquema del proceso de medida de las propiedades dieléctricas.	85
Figura II-26.-	Programa térmico de la resina epoxi.	85

Figura II-27.-	a) Equipo de FT-IR; b) Celda de curado.	86
Figura III-1.-	Microscopía óptica de los nanofluidos resina epoxi/TRGO preparados: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos; d) Calandra.	94
Figura III-2.-	Imágenes SEM de la superficie de fractura del material compuesto epoxi/TRGO, cuya dispersión se preparó mediante: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos y d) Calandra; e) Resina pura.	95
Figura III-3.-	Espectros Raman de la resina, TRGO y del material compuesto epoxi/TRGO preparado por calandra.	96
Figura III-4.-	Imágenes de mapeo por espectroscopía Raman: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos y d) Calandra.	97
Figura III-5.-	Dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia de los materiales compuestos preparados por las distintas técnicas de dispersión aplicadas.	98
Figura III-6.-	Conductividad eléctrica para muestras curadas y post-curadas.	99
Figura III-7.-	Difractograma de rayos X de la parte superior e inferior de las probetas de las muestras curadas y post-curadas.	100
Figura III-8.-	Probeta del material compuesto con 1.8 pcr de TRGO a); Imágenes de mapeo por Raman de una probeta post-curada: b) parte superior y c) parte inferior.	100
Figura III-9.-	Estructura de la resina pre-polímero de diglicidil éter de bisfenol A.	102
Figura III-10.-	Reacciones químicas durante la reacción de curado de una resina epoxi con un anhídrido: a) mono-esterificación; b) di-esterificación; y c) eterificación.	102
Figura III-11.-	Programa de curado y post-curado usado para la monitorización en tiempo real por las diferentes técnicas espectroscópicas.	105

Figura III-12.-	a) Celda dieléctrica para medidas de propiedades dieléctricas durante la reacción de curado y post-curado de la resina epoxi.; b) Coronas de silicona.	105
Figura III-13.-	a) Molde desmontado de aluminio, y aro de silicona en su derecha; b) Montaje de molde y silicona.	106
Figura III-14.-	a) Esquema del diseño de la celda dieléctrica y b) Corte transversal de la celda dieléctrica para un sistema de resina epoxi/TRGO.	106
Figura III-15.-	Evolución de las propiedades dieléctricas durante la reacción de curado: a), c) resina epoxi; b) y d) sistema epoxi/TRGO (las flechas indican la evolución cada 30 minutos).	108
Figura III-16.-	Estudio tridimensional de las magnitudes dieléctricas del material curado (superior) y post-curado (inferior): a y c) Resina epoxi; b y d) Sistema epoxi/TRGO.	109
Figura III-17.-	Efecto de la temperatura en las magnitudes dieléctricas del material curado (superior) y post-curado (inferior): a) y c) resina epoxi y b) y d) sistema epoxi/TRGO.	110
Figura III-18.-	Evolución de las propiedades dieléctricas con el tiempo: a) y c) Sistema epoxi; b) y d) Sistema epoxi/TRGO a diferentes frecuencias seleccionadas.	111
Figura III-19.-	Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por espectroscopía dieléctrica: a) permitividad de pérdidas; b) conductividad eléctrica. (Los valores se tomaron a 10^4 Hz).	111
Figura III-20.-	Evolución en tiempo real de la reacción de curado mediante FT-IR: resina epoxi (superior) y sistema epoxi/TRGO (inferior) (las flechas indican la aparición o desaparición de los grupos funcionales).	112
Figura III-21.-	Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por FTIR.	114
Figura III-22.-	Evolución de los espectros Raman de la resina epoxi a diferentes rangos de longitudes de onda (las flechas indican la aparición o desaparición de las bandas).	114

Figura III-23.-	Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por espectroscopía Raman.	115
Figura III-24.-	Evolución de las magnitudes dieléctricas durante la reacción de post-curado de: a) y c) resina epoxi; b) y d) sistema epoxi/TRGO (las flechas indican la evolución de la reacción).	116
Figura III-25.-	Evolución de las magnitudes dieléctricas con el tiempo en: a); c) la resina epoxi y b); d) el sistema TRGO/epoxi durante el tratamiento de post-curado.	117
Figura III-26.-	Variación de la conductividad eléctrica en las distintas etapas del tratamiento térmico: a) Resina epoxi; b) Sistema epoxi/TRGO.	118
Figura IV-1.-	Análisis termogravimétrico de la resina epoxi, sílice y del sistema resina/sílice con 300 pcr de carga.	126
Figura IV-2.-	Efecto de la concentración de sílice en las propiedades dieléctricas.	128
Figura IV-3.-	Imágenes de SEM de: a) Resina epoxi; b) c) y d) Material compuesto con 200, 250 y 300 pcr de sílice, respectivamente, escalas 50, 20 y 10 μm .	128
Figura IV-4.-	Mezcla física del TRGO en la sílice.	129
Figura IV-5.-	Efecto de la dispersión manual del TRGO en un material compuesto con 1.8 pcr de TRGO y 200 pcr de sílice.	129
Figura IV-6.-	Micrografías ópticas de los nanofluidos con 1.8 pcr de TRGO en a) la resina, y b) el endurecedor; y c) y d) las correspondientes mezclas con 200 pcr de sílice.	130
Figura IV-7.-	Propiedades dieléctricas en función del medio de dispersión: a) 1.8 pcr de TRGO; b) 1.8 pcr de TRGO y 200 pcr de sílice.	131
Figura IV-8.-	Micrografías ópticas de a) nanofluido resina/TRGO y mezclado con 200 pcr de sílice en el reactor a vacío durante: b) 0 min; c) 15 min; d) 30 min; e) 45 min; f) 60 min de agitación.	133

Figura IV-9.-	Efecto del tiempo de mezclado en las propiedades dieléctricas del material compuesto.	134
Figura IV-10.-	Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 200 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.	135
Figura IV-11.-	Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 250 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.	136
Figura IV-12.-	Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 300 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.	136
Figura IV-13.-	Micrografías ópticas de muestras cargadas con 2.7 pcr de TRGO: a) con 200 pcr; b) 250 pcr y c) 300 pcr de sílice.	137
Figura IV-14.-	Efecto del contenido de sílice en las propiedades dieléctricas de una resina reforzada con 2.7 pcr de TRGO.	137
Figura IV-15.-	Decantación de: a) BT_T ; b) BT_C ; c) SrT durante el proceso de curado.	138
Figura IV-16.-	Decantación del BT_T durante el proceso de curado, 54 pcr (izquierda) y 18 pcr (derecha).	139
Figura IV-17.-	a) Resina con 18 pcr de BT_T sin y con APTES; b) Resina con 18 pcr de BT_C con SDS. Efecto de la temperatura de mezclado sobre la decantación del titanato: c) 50 °C d) 80 °C y e) 60 °C.	141
Figura IV-18.-	a) Efecto de la estructura del BT; b) Comparación entre BT y SrT.	142
Figura IV-19.-	Efecto de la concentración de BT_T en las propiedades dieléctricas.	143
Figura IV-20.-	Imágenes de SEM del material compuesto con 100 pcr de BT_T , 150 pcr de sílice a diferentes escalas: a) 50 μm ; b) 20 μm y c) 10 μm .	145
Figura IV-21.-	Etapas de la modificación del TRGO con PEG.	146

Figura IV-22.-	a) Difractograma de rayos X; b) Termogravimetría de las muestras de TRGO recubierto con PEG a distintas concentraciones.	147
Figura IV-23.-	Efecto del TRGO en el material compuesto con 100 pcr de BT _T y 150 pcr de sílice.	147
Figura IV-24.-	Efecto de la modificación del TRGO con PEG en las propiedades dieléctricas del material compuesto.	149
Figura IV-25.-	Ensayo de rigidez dieléctrica realizado mediante dos electrodos en forma de setas sumergidos en un líquido dieléctrico (PF-5070 de 3M) en OCL (Ormazábal Corporate Technology).	150
Figura IV-26.-	Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos en el material M55.	152
Figura IV-27.-	Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos en los materiales: a) M57; b) M58; c) M59; y d) M60.	152
Figura IV-28.-	Molde de silicona con electrodos de aluminio: a) vacío y b) con el material líquido antes del tratamiento.	158
Figura IV-29.-	a) Esquema del diseño del molde de teflón; b) molde con electrodos de cobre (arriba) y de aluminio (abajo) y c) montaje final aplicando un campo eléctrico.	159
Figura IV-30.-	Imágenes del material compuesto, M58 (2.7 pcr de TRGO, 100 pcr de BT _T , y 150 pcr de sílice): a) sin aplicar el campo eléctrico, escala de 50 μm y 20 μm, respectivamente; aplicando el campo eléctrico: b) en molde de silicona y aluminio; c) en molde de teflón y cobre; d) en molde de teflón y aluminio; escala de 50 μm, 10 μm y 5 μm. La flecha roja indica la dirección del campo eléctrico aplicado.	160
Figura IV-31.-	Efecto de la aplicación de un campo eléctrico en función del tipo de molde.	161
Figura IV-32.-	Efecto de concentración de carga en la conductividad del material a 0.1 Hz.	162

Figura IV-33.-	Micrografías ópticas del nanofluido, M64 (0.9 pcr de TRGO, 0.18 pcr de MWCNTs y 300 pcr de sílice), escalas de 100 y 50 μm .	162
Figura IV-34.-	Propiedades dieléctricas del material compuesto, M64 y M21.	163
Figura IV-35.-	Propiedades de materiales híbridos con 100 pcr de BaTiO_3 y 150 pcr de sílice.	163
Figura IV-36.-	Imágenes de SEM de material compuesto cargado con 250 pcr de sílice y a) 0.45, b) 0.67, c) 0.79, d) 0.90, e) 1.35, f) 1.80 pcr de CB a escalas de 50 y 10 μm .	165
Figura IV-37.-	Efecto del contenido de CB en la a) permitividad dieléctrica; b) conductividad eléctrica y c) tangente de pérdidas para materiales con 250 pcr de sílice.	166
Figura IV-38.-	Propiedades dieléctricas del material híbrido con 0.9 pcr de CB, 100 pcr de BT_T y 150 pcr de sílice.	167
Figura V-1.-	a) Estructura de la PANI; b) PANI (emeraldine salt).	172
Figura V-2.-	a) Tecnología de centrifugado dual asimétrico del mezclador; b) Contenedores de polipropileno para las mezclas; c) SpeedMixer® DAC 1100.1 FVZ.	172
Figura V-3.-	Imágenes de la dilución de la mezcla masterbatch.	173
Figura V-4.-	Imágenes de SEM de las mezclas preparadas con el SpeedMixer con a), b) 1.8 pcr; c), d) 22.5 pcr de PANI, escalas de 50 y 10 μm .	174
Figura V-5.-	Imágenes de SEM de la mezcla de epoxi con: a), b) 1.8 pcr; c), d) 5.4 pcr; e), f) 15 pcr; y g), h) 30 pcr de PANI comercial, escalas de 50 y 20 μm .	175
Figura V-6.-	Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI comercial a diferentes concentraciones de polímero conductor con dispersión en calandra.	176

Figura V-7.-	Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI comercial a diferentes concentraciones de polímero conductor con dispersión en Speed Mixer.	177
Figura V-8.-	Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos para mezclas con a) 1.8 pcr, b) 5.4 pcr, c) 15 pcr, y d) 30 pcr de PANI.	178
Figura V-9.-	Imágenes de SEM de las mezclas resina epoxi/PANI-celulosa a distintas concentraciones: a), b) 3.6 pcr; c), d) 10.8 pcr; e), f) 18 pcr; g), h) 30 pcr; e i), j) 60 pcr, escalas de 50 y 10 μm .	180
Figura V-10.-	Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI-celulosa.	181
Figura V-11.-	Estructura del PEDOT y PANI dopados.	182
Figura V-12.-	Proceso de polimerización oxidativa de PEDOT: a) EDOT; b) agente oxidante; c) catalizador; d) PEDOT.	183
Figura V-13.-	Imágenes de TEM de la morfología de a) PANI; y b) PEDOT.	183
Figura V-14.-	a) Conductividad eléctrica; y b) Termogravimetría de los PCs sintetizados.	184
Figura V-15.-	Imágenes de SEM de las mezclas con a), b) 1.8 pcr; y c), d) 5.4 pcr de PEDOT, escalas de 50 y 10 μm .	185
Figura V-16.-	Imágenes de SEM de las mezclas con a), b) 1.8 pcr; y c), d) 5.4 pcr de PANI, escalas de 50 y 10 μm .	185
Figura V-17.-	Propiedades dieléctricas de mezclas de resina epoxi con distintas concentraciones de PC: PEDOT (superior) y PANI (inferior).	186

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1.-	Valores de constante y resistencia dieléctrica de materiales dieléctricos.	16
Tabla I-2.-	Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos basados en resina epoxi.	17
Tabla II-1.-	Características del TRGO suministradas por Avanzare, avING-1.	70
Tabla II-2.-	Resultados de espectroscopía Raman para las distintas cargas de carbono.	73
Tabla II-3.-	Resultados XPS de las cargas de carbono.	74
Tabla II-4.-	Resultados de los difractogramas de las cargas cerámicas.	78
Tabla II-5.-	Protocolo de las condiciones utilizadas en el mezclado por calandra	82
Tabla III-1.-	Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para analizar el método de dispersión óptimo del TRGO en la resina epoxi.	98
Tabla IV-1.-	Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la optimización de la concentración de sílice en la formulación a temperatura ambiente y 0.1 Hz.	127
Tabla IV-2.-	Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la selección del medio de dispersión del TRGO a temperatura ambiente y 0.1 Hz.	130
Tabla IV-3.-	Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la selección del medio de dispersión del TRGO a temperatura ambiente y 0.1 Hz.	132

Tabla IV-4.-	Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la optimización de la concentración de las cargas en la formulación a temperatura ambiente y 0.1 Hz.	134
Tabla IV-5.-	Materiales ensayados para estudiar la decantación de las cargas cerámicas.	140
Tabla IV-6.-	Efecto del agente de acoplamiento en las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos resina epoxi/cargas cerámicas.	144
Tabla IV-7.-	Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos híbridos TRGO/BT _T .	148
Tabla IV-8.-	Medidas de tensión de perforación de las muestras ensayadas por ASSL.	150
Tabla IV-9.-	Tensión de ruptura y rigidez dieléctrica de las muestras ensayadas por OCL.	150
Tabla IV-10.-	Propiedades dieléctricas del material compuesto M58 (100 pcr de BT _T , 150 pcr de sílice y 2.7 pcr de TRGO) al aplicar un voltaje de 600 V durante la reacción de curado, en función del tipo de molde.	161
Tabla IV-11.-	Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos preparados con MWCNTs.	162
Tabla IV-12.-	Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos con negro de carbono a temperatura ambiente y 0.1 Hz.	164
Tabla V-1.-	Propiedades dieléctricas medidas a 0.1 Hz de las mezclas resina epoxi/PANI comercial preparadas por dos métodos de dispersión: mezclado por calandra y SpeedMixer.	174
Tabla V-2.-	Relación de los materiales compuesto PANI-celulosa ensayados.	179
Tabla V-3.-	Propiedades dieléctricas de las mezclas resina epoxi/PANI-celulosa medidas a 0.1 Hz.	181

Tabla V-4.-	Propiedades dieléctricas de las mezclas resina epoxi/PCs sintetizados a 0.1 Hz.	186
-------------	---	-----

“La inspiración existe, pero tiene que encontrarte trabajando”.

Pablo Picasso

PREFACIO

Motivación, objetivos y estructura de la tesis

1. Motivación
2. Objetivos
3. Estructura de la tesis
4. Bibliografía

1. MOTIVACIÓN

A partir de la segunda guerra mundial y con el progreso de las sociedades, las necesidades energéticas aumentaron de forma exponencial. Esto supuso un fuerte desarrollo de la red de distribución eléctrica que transportará la energía desde los puntos de generación, ej. centrales hidroeléctricas o nucleares, hasta los consumidores (Figura 1). Sin embargo, la creciente demanda social de un sistema más sostenible y los progresos tecnológicos en elementos generadores de energía eléctrica provenientes de fuentes renovables, como la energía solar y eólica, han dado lugar a un cambio en los flujos de energía, donde los usuarios también pueden ser productores de electricidad¹.

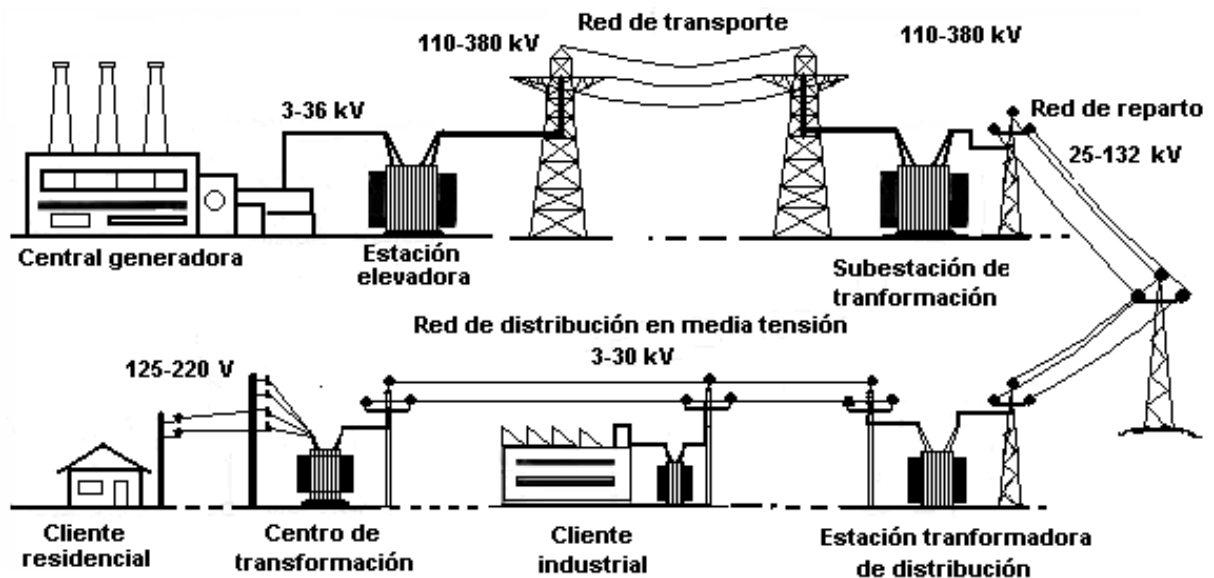


Figura 1.- Red de distribución eléctrica² (Imagen de PACO ~commonswiki, con licencia Creative Commons).

Esta nueva configuración está favoreciendo el desarrollo e implantación de una nueva red de distribución eléctrica, llamada Smartgrid o red eléctrica inteligente que facilita la supervisión y control del transporte de energía eléctrica (Figura 2)³. Según Red Eléctrica de España, la red eléctrica inteligente⁴ "es aquella que puede integrar de forma eficiente el comportamiento y las acciones de todos los usuarios conectados a ella, de tal forma que se asegure un sistema energético sostenible y eficiente".

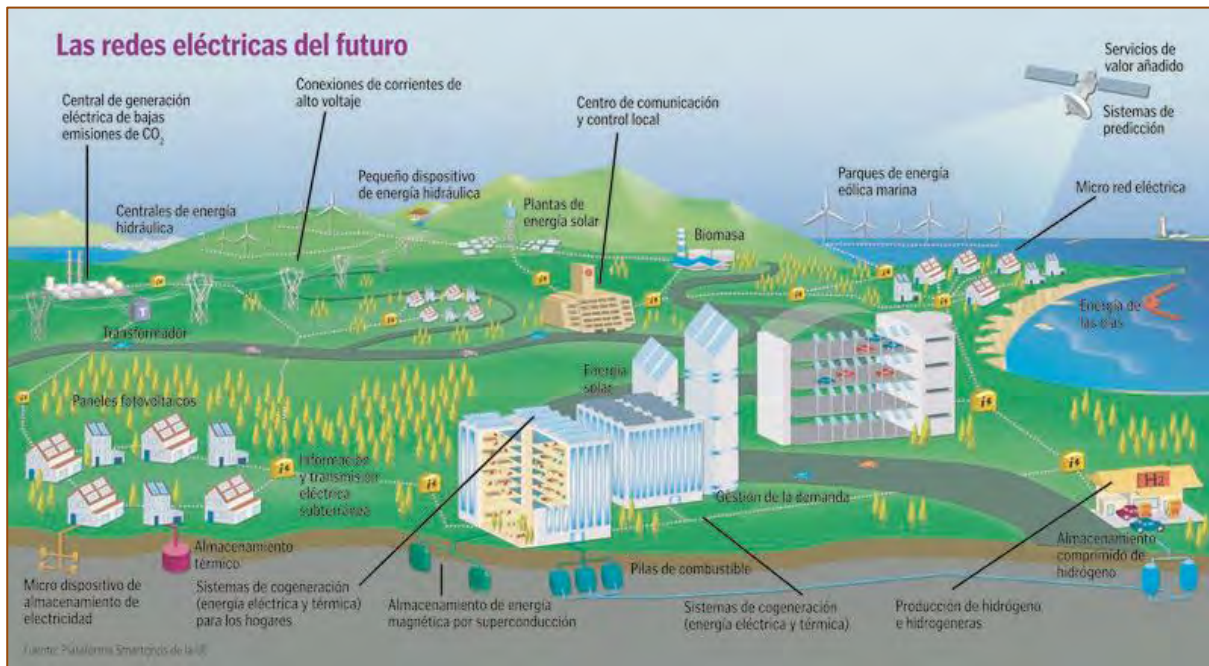


Figura 2.- Idealización de la red eléctrica inteligente de la Comunidad Europea³.

El desarrollo e implantación de esta nueva red de distribución eléctrica supone pasar de una red de transmisión centralizada, unidireccional y pasiva, a un modelo de red de transmisión automatizada, donde cada nodo en el sistema eléctrico es productor y consumidor y es, a su vez, un sistema de información que permite mejorar la eficiencia de la red (Figura 3). Para lograr este cambio es necesario implementar: 1) sensores, para controlar el sistema, 2) un sistema de comunicaciones usando fibras ópticas, 3) métodos de visualización avanzados, 4) sistemas de almacenamiento de energía, 5) dispositivos controladores, entre otros sistemas⁵.

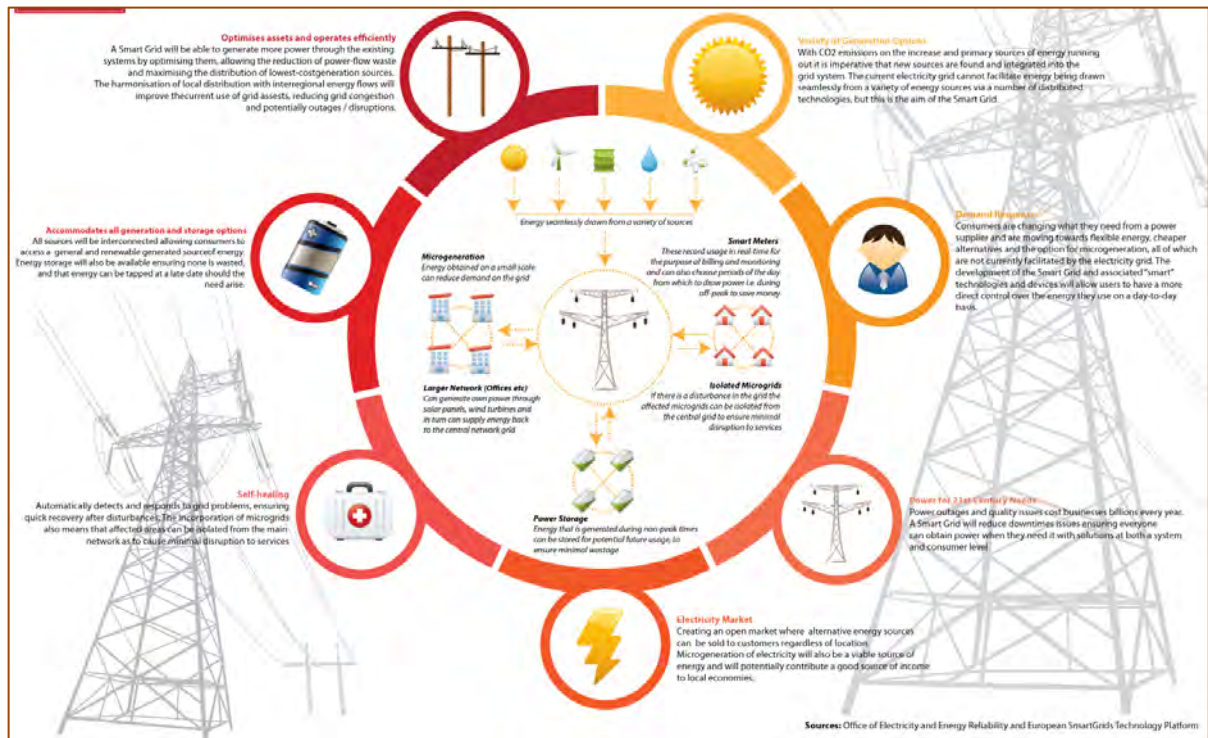


Figura 3.- Características de la red eléctrica inteligente⁶ (Imagen de *GDS Infographics* con licencia Creative Commons).

Dentro de este contexto, el trabajo se llevó a cabo como parte de un proyecto de colaboración del programa “Retos de Colaboración”, del Ministerio de Economía y Competitividad, con empresas del Grupo Ormazábal. El objetivo final era dotar a la aparamenta eléctrica de media tensión de capacidades de control, protección y comunicaciones necesarias para la implementación de la red eléctrica inteligente. Uno de los objetivos específicos era el desarrollo de nuevos sensores capacitivos. Los sensores capacitivos son condensadores donde el medio dieléctrico es de tipo cerámico con un alto valor de constante dieléctrica y se usan en las líneas de media tensión, entre otras cosas, para detectar los valores de tensión de la corriente alterna que pasa por las mismas. Sin embargo, su limitación clave es que solo pueden ser fabricados de forma cilíndrica. Por ello, se planteó el desarrollo de una nueva generación de sensores capacitivos donde el medio dieléctrico del condensador fuese un material polimérico con alta permitividad dieléctrica, alta rigidez dieléctrica y bajas pérdidas dieléctricas. Así, se obtendrían ventajas frente a los materiales cerámicos, tales como una reducción de volumen y peso, seguridad, alto nivel de fiabilidad, reducción de costes y flexibilidad de forma.

La matriz polimérica seleccionada fue una resina epoxi, cuyas características de alta rigidez dieléctrica y bajas pérdidas dieléctricas, así como su fácil procesamiento, bajo coste, y estabilidad térmica, han favorecido su uso en la industria electrónica. Sin embargo, la resina epoxi es un material con una baja permitividad dieléctrica, en torno a 4, lo que obliga a implementar soluciones para aumentar su constante dieléctrica.

2. OBJETIVOS

Esta tesis doctoral tiene como principal objetivo el desarrollo de materiales de resina epoxi para sensores capacitivos, que permitan su producción con un sencillo procesado que facilite el escalado a nivel industrial. Las características del nuevo material dieléctrico para su uso como sensor capacitivo son:

- Tener una elevada constante dieléctrica y estable dentro de un margen de frecuencias (desde 50-60 Hz hasta cientos de MHz) y de temperaturas (desde -40 °C hasta 100 °C)
- Ser materiales eléctricamente aislantes dentro del rango de frecuencias mencionado.
- Tener una tangente de pérdidas dieléctricas por debajo de 0.1, así como una alta ruptura dieléctrica, en torno a 10 kV/mm.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es desarrollar una resina epoxi que tenga una alta permitividad dieléctrica sin modificar sus características intrínsecas de rigidez y pérdidas dieléctricas. Para ello, se estudiará la adición de cargas y nanocargas conductoras o de muy alta permitividad a la resina epoxi, con la implementación de dos estrategias empleando: a) cargas conductoras, en concreto nanopartículas de grafeno térmicamente reducido y polímeros conductores, y b) cargas cerámicas de alta permitividad, como es el titanato de bario. Los objetivos específicos, en ambos casos, son los siguientes:

- Desarrollo de un protocolo para la preparación de los materiales compuestos.
- Preparación y evaluación de la incorporación de las nanocargas conductoras en la formulación del sistema epoxi.
- Preparación, evaluación y selección de las distintas cargas cerámicas en la formulación del sistema epoxi.

- Preparación y evaluación de materiales híbridos
- Síntesis de polímeros conductores para la preparación y evaluación de las propiedades dieléctricas de las mezclas poliméricas.

3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente tesis doctoral se estructura en seis capítulos que se desarrollan desde el marco teórico, y marco histórico de los materiales poliméricos de resina con alta permitividad hasta la producción de los mismos por diferentes estrategias.

En el *Capítulo I* se describen distintos conceptos teóricos relacionados con las propiedades dieléctricas, así como se hace un breve resumen del estado del arte de las distintas estrategias que se han ido desarrollando para aumentar la constante dieléctrica de materiales poliméricos de resina epoxi.

El procedimiento experimental se detalla en el *Capítulo II*, donde se establecen las características de los materiales empleados, así como los métodos de procesado y las diversas técnicas de caracterización que permiten observar y evaluar el alcance de las mejoras en la constante dieléctrica de resina epoxi.

La preparación de los materiales compuestos requiere de un estudio previo de los diferentes métodos de dispersión o mezclado de la carga en la matriz que se detalla en el *Capítulo III*. Además de llevar a cabo un exhaustivo estudio de los tratamientos térmicos de curado y post-curado mediante su estudio en tiempo real por distintas metodologías de caracterización.

En el *Capítulo IV* se desarrollan distintas vías de producción de materiales compuestos de resina epoxi, así como el estudio de las propiedades dieléctricas de los mismos. Por otro lado en el *Capítulo V*, se preparan materiales de mezclas poliméricas con polímeros conductores para su correspondiente evaluación de las propiedades dieléctricas.

Por último, el *Capítulo VI* recoge las distintas conclusiones valoradas a través de la consecución de la tesis doctoral, así como las distintas líneas futuras de investigación.

4. Bibliografía

1. Velasco-Ramírez, E.; Ángeles-Camacho, C.; García-Martínez, M., Redes de transmisión inteligente. Beneficios y riesgos. *Ingeniería, Investigación y Tecnología* **2013**, 14 (1), 81-88.
2. PACO~commonswiki <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=665993>. (accessed 03/12/2018).
3. Commission, E. *EUR 22040- European technology platform Smart Grids: Vision and strategy for Europe's electricity networks of the future.*; 2008.
4. España, R. E. d. <https://www.ree.es/es/red21/redes-inteligentes/que-son-las-smartgrid>. (accessed 03/12/2018).
5. Favre-Perrod, P.; Critchley, R.; Catz, E.; Bazargan, M. In *New participants in SmartGrids and associated challenges in the transition towards the grid of the future*, 2009 IEEE Bucharest PowerTech, 28 June-2 July 2009; 2009; pp 1-5.
6. GDSInfographics <https://www.flickr.com/photos/gdsdigital/4035052550/>. (accessed 03/12/2018).

CAPÍTULO I

Propiedades dieléctricas de resinas epoxi

- I.1. Resinas epoxi
- I.2. Materiales dieléctricos, polarización y constante dieléctrica
- I.3. Estrategias para mejorar la constante dieléctrica
 - I.3.1. Materiales compuestos
 - I.3.2. Mezclas poliméricas
- I.4. Conclusiones
- I.5. Bibliografía

I.1. Resinas epoxi

Las resinas epoxi se encuentran entre los polímeros termoestables más importantes a nivel industrial, donde se emplean como adhesivos, recubrimientos y matrices de materiales compuestos debido a su excelente resistencia química, alta estabilidad térmica y dimensional y alta resistencia mecánica¹⁻². Estas propiedades, unidas a la versatilidad en el proceso de fabricación han extendido su uso en diferentes sectores como la construcción, automoción, aeroespacial, etc¹⁻². Dentro de la industria electrónica se usan como aislantes de alto voltaje por su elevada resistencia dieléctrica y baja contracción en el curado.

Los sistemas epoxi se caracterizan por tener grupos terminales reactivos de tipo epóxido que forman una red altamente reticulada mediante uniones covalentes, tras un proceso de curado con un agente de curado o endurecedor. El proceso de curado de la resina epoxi comienza con el crecimiento y la ramificación de las cadenas. A medida que avanza la reacción, el peso molecular aumenta y da lugar a un aumento de la viscosidad, conocido como gelificación del sistema. La gelificación es la formación incipiente de una red reticulada, y es la característica más distintiva de un termoestable. La gelificación no suele inhibir el curado y la reacción continúa hasta completar la formación de la red y da lugar a las propiedades finales del sistema.

Durante el curado puede darse un proceso de vitrificación que depende de la temperatura de curado. La vitrificación se produce si la temperatura de transición vítrea del sistema, t_g , es igual o superior a la temperatura de curado. Esto implica un cambio de estado, de líquido viscoso, o gel elástico, a vítreo. En este estado, la movilidad de las cadenas disminuye drásticamente y el resultado es una ralentización significativa de la reacción de curado que pasa a estar controlada por procesos de difusión. La vitrificación del sistema puede dar lugar a una red parcialmente entrecruzada y a una reducción drástica de las propiedades últimas de la resina. En la Figura I-1 se muestra el diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT) donde se indican los fenómenos comentados.

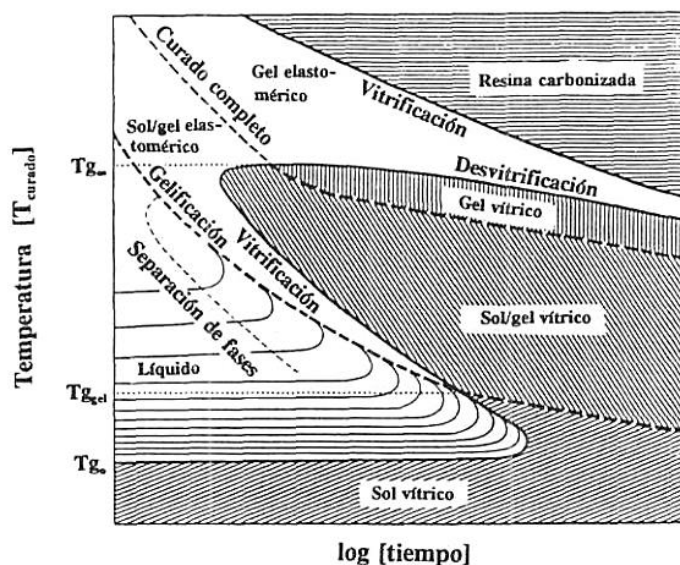


Figura I-1.- Diagrama TTT para un curado isotérmico de un termoestable [con permiso de Springer Nature, *Advances in Polymer Science book series*³, Copyright © 1986].

Durante la realización de la tesis, se utiliza una resina epoxi de bisfenol A con un agente de curado anhídrido. Estos sistemas, frente a las matrices epoxídicas curadas con aminas, tienen una alta estabilidad UV y térmica, junto con una menor exotermia y contracción de curado y una alta temperatura de transición vítrea. Otras ventajas de estos sistemas son un tiempo de gel largo y la alta proporción de anhídrido incorporado a la resina epoxídica, lo que reduce dramáticamente la viscosidad del sistema. Estas dos características, tiempo de gel y viscosidad, hace que estos sistemas sean adecuados para piezas grandes y complejas y para la fabricación de materiales compuestos⁴. Sin embargo, el mecanismo de reacción de los anhídridos con epóxidos es más complejo que en los sistemas curados con aminas dado que se producen diversas reacciones competitivas. Estos sistemas se utilizan generalmente para materiales aislantes eléctricos para media y alta tensión, tales como piezas de aparamenta, componentes de aparatos, aisladores de clavijas, post-aisladores y bujes, así como transformadores de distribución de energía, corriente y voltaje.

I.2. Materiales dieléctricos, polarización y constante dieléctrica

Un material dieléctrico es un material aislante polarizable; es decir, es un material en el que existen o se forman dipolos electrostáticos bajo la influencia de un campo eléctrico. La

polarización, definida como la orientación o creación de momentos dipolares en un material, tiene tres orígenes físicos diferentes (Figura I-2): (1) por el desplazamiento de las partículas elementales electrónicas e iónicas, (2) por la orientación de las moléculas dipolares y (3) por fenómenos interfaciales. Estos mecanismos se producen en rangos de tiempo y frecuencia muy diferentes (Figura I-3).

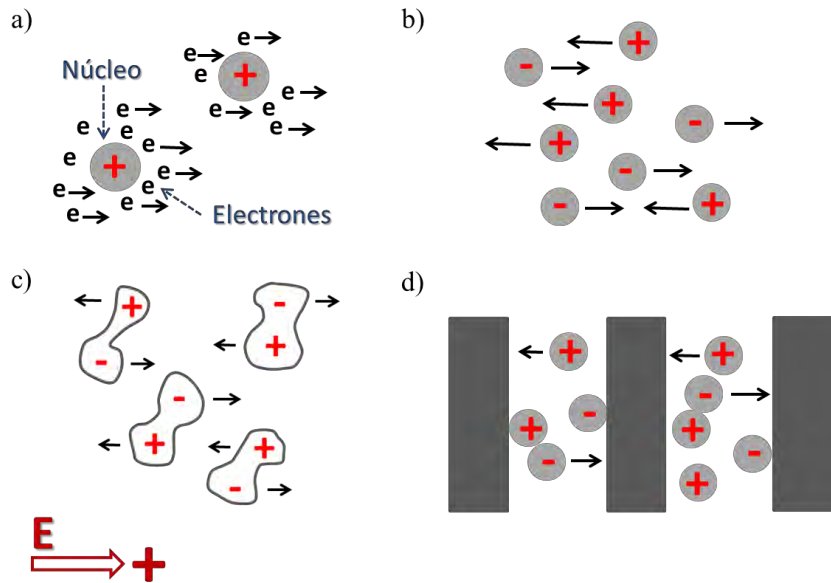


Figura I-2.- Tipos de polarización: a) electrónica; b) iónica; c) dipolar; d) interfacial.

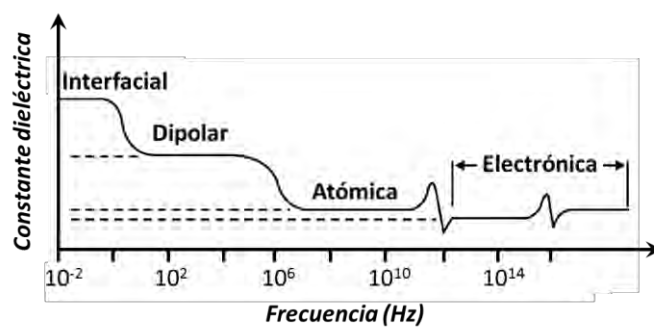


Figura I-3.- Mecanismos de la polarización en función de la frecuencia.

La polarización electrónica (P_e) se debe al movimiento de la nube electrónica de los átomos respecto al núcleo, de tal forma que se produce un desplazamiento entre las cargas negativas y

las positivas. Es decir, el centro de los electrones se desplaza con respecto al núcleo, y se produce en las frecuencias de hasta 10^{16} Hz.

La polarización iónica (P_i) es el mecanismo debido a los desplazamientos elásticos de iones negativos y positivos entre sí. De esta manera, los iones no pueden polarizarse rápidamente pues son más pesados que los electrones, ocurriendo por tanto a frecuencias menores, alrededor de 10^{13} Hz. Como su propio nombre indica, es una polarización de iones y es el resultado del desplazamiento de los mismos para formar un momento dipolar temporal.

La polarización dipolar (P_d) se produce cuando las moléculas tienen un momento dipolar permanente sin estar bajo la aplicación de un campo eléctrico. En equilibrio termodinámico, los dipolos se alinean aleatoriamente y pasan a orientarse en la dirección de un campo eléctrico aplicado. Dicha alineación se produce en el rango de frecuencias comprendido entre 10^3 Hz hasta unos 10^9 Hz.

La polarización interfacial (P_s) es un mecanismo debido a la acumulación de cargas en las interfases presentes en el sistema. Estas interfases pueden ser intrínsecas o extrínsecas al material. La primera se produce en materiales heterogéneos cuyos componentes tienen distintas conductividades; por ejemplo, fases amorfa y cristalina en los polímeros semicristalinos, o matriz polimérica y refuerzo en los materiales compuestos. Este caso se conoce como la polarización de Maxwell–Wagner–Sillars⁵⁻⁷. La extrínseca se origina entre el electrodo y el material generándose un macro dipolo. Estas polarizaciones se producen a bajas frecuencias entre 10^{-3} y 10^1 Hz y son más intensas que las polarizaciones por orientación.

La mayoría de los mecanismos de polarización contribuyen en casi todos los medios de materiales dieléctricos. Así, la polarización total puede expresarse como la suma de los diferentes mecanismos y es proporcional al campo eléctrico aplicado⁸⁻⁹:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_d + \mathbf{P}_s = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathbf{E} \quad \text{Ecuación I-1}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.854×10^{-12} F/m); y ϵ_r es la permitividad relativa ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 = \chi + 1$). Esta ecuación describe el comportamiento de un material ante un campo eléctrico y está relacionada con la susceptibilidad (χ), o la facilidad de un dieléctrico a ser polarizado.

La permitividad relativa suele ser una variable compleja:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + j\epsilon''_r \quad \text{Ecuación I-2}$$

donde ϵ_r' es la permitividad real, o constante dieléctrica, y ϵ_r'' es la parte imaginaria, o factor de pérdidas dieléctricas. La primera da cuenta de la energía que se almacena en el interior del material, y depende de diversos factores, como la densidad, la composición, la microestructura, la temperatura, o la frecuencia. La parte imaginaria, o factor de pérdidas, informa sobre fenómenos de relajación y de atenuación¹⁰⁻¹¹.

Los materiales dieléctricos se han empleado, tradicionalmente, dentro de los condensadores. Los condensadores son elementos pasivos de un circuito que almacenan energía electromagnética al aplicarles una diferencia de potencial o campo eléctrico. En su configuración más sencilla, los condensadores están compuestos por dos placas conductoras paralelas separadas una distancia, d . La carga almacenada en ellos es proporcional a la diferencia de potencial entre las placas, siendo la constante de proporcionalidad la capacidad o capacitancia, C . La inclusión de materiales dieléctricos dentro de esta configuración permite aumentar la capacidad de los condensadores (Figura I-4) y, con ello, la energía almacenada:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad \text{Ecuación I-3}$$

donde A es el área de las placas y d la distancia de separación. Otra función adicional de los materiales dieléctricos en los condensadores es aumentar la resistencia a la ruptura dieléctrica del condensador, que se corresponde con el valor límite de la intensidad del campo eléctrico en el cual un material pierde su propiedad aislante y pasa a ser conductor. La Tabla I-1 muestra la constante dieléctrica de diversos materiales y su resistencia a la ruptura dieléctrica.

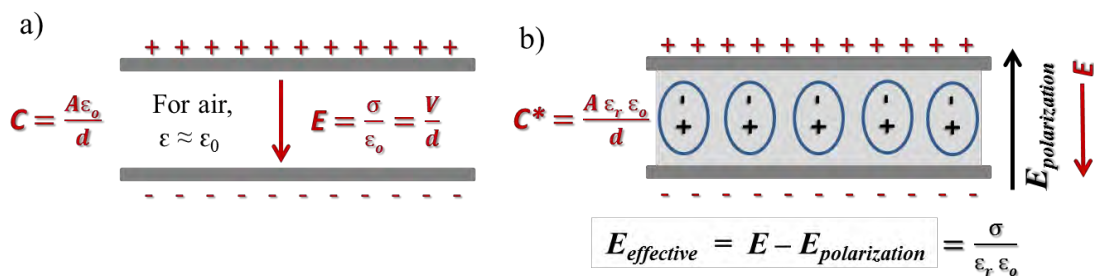


Figura I-4.- Capacitancia: a) para aire; b) para material dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico externo.

Tabla I-1.- Valores de constante y resistencia dieléctrica de materiales dieléctricos¹².

Material	Constante dieléctrica, ϵ_r	Resistencia del dieléctrico (MV/m)
Aire (a 1 atm)	1.0	3
Aceite mineral	2.3	15
Poliestireno	2.6	20
Caucho	2.3-4.0	25
Papel	2.0-4.0	15
Mica	6.0	200
Agua (a 20 °C)	80	-

I.3. Estrategias para mejorar la constante dieléctrica

Las resinas epoxi son los materiales más usados para el almacenamiento de energía, protección de componentes electrónicos y aplicaciones en condensadores debido a su excelente rendimiento dieléctrico, alta rigidez dieléctrica y baja pérdida dieléctrica, y a su fácil procesado, y bajo peso y coste. Sin embargo, la constante dieléctrica de una resina epoxi es relativamente baja, en torno a 4. Esta característica obstaculiza no solo el diseño de sistemas que cubran las demandas actuales de almacenamiento de energía, sino también el diseño de lo que se conoce como red eléctrica inteligente (*smartgrid*, en inglés). Esta limitación ha motivado un gran interés en el desarrollo de resinas con una constante dieléctrica alta, lineal e independiente de la frecuencia y que mantenga su fácil procesabilidad.

I.3.1. Materiales compuestos

Una de las estrategias más utilizadas para aumentar la constante dieléctrica de las resinas epoxi es el desarrollo y preparación de materiales compuestos. La idea principal es la incorporación de cargas de alta permitividad en la matriz termoestable mientras se conservan otras excelentes prestaciones¹³⁻¹⁴. De esta manera, se pueden utilizar diferentes tipos de cargas para mejorar la constante dieléctrica, tales como cargas de carbono, cargas cerámicas o cargas híbridas. Estos materiales se estudian principalmente para aplicaciones electrónicas, encapsulación de capacitadores, y aislamientos eléctricos. La Tabla I-2 presenta un resumen de los resultados reportados en la bibliografía y se detallan en los apartados siguientes las distintas estrategias para aumentar la permitividad de las resinas epoxi. Conocer de antemano los tipos de cargas, tamaños y técnicas de incorporación de las mismas permite una optimización de las interacciones entre los componentes, y sus dispersiones dentro de la

matriz polimérica creando por tanto una amplio abanico de posibilidades o estrategias que se han ido desarrollando desde hace años¹⁵.

Tabla I-2.- Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos basados en resina epoxi.

Estrategia	Características	%	Propiedades dieléctricas		Ref.
BaTiO ₃	0.2 µm (tetragonal)	40 vol	ε'	≈20 a 10 ² Hz	[16]
			tanδ	0.2 a 10 ² Hz	
	0.1 µm (cúbica)	40 vol	ε'	≈16 a 10 ² Hz	
			tanδ	0.1 a 10 ² Hz	
BaTiO ₃	2 µm (Orientación por congelación de fundición)	30 vol	ε'	40 a 10 ³ Hz	[17]
			tanδ	0.025 a 10 ³ Hz	
BaTiO ₃	1 µm	45 vol	ε'	34.9 a 10 ³ Hz	[18]
			tanδ	0.25 a 10 ³ Hz	
SrTiO ₃	1 µm	50 vol	ε'	30.2 a 10 ³ Hz	
			tanδ	0.25 a 10 ³ Hz	
BaTiO ₃	Multidopado (La, Mg, y Sr)	40 vol	ε'	44 a 10 ⁵ Hz	[19]
			tanδ	0.04 a 10 ⁵ Hz	
	Comercial	40 vol	ε'	24 a 10 ⁵ Hz	
			tanδ	0.03 a 10 ⁵ Hz	
PMN	Comercial	40 vol	ε'	28 a 10 ⁵ Hz	
			tanδ	0.025 a 10 ⁵ Hz	
3D-BaTiO ₃	0.5-1 µm	25 vol	ε'	60 a 10 ³ Hz	[20]
			tanδ	0.08 a 10 ³ Hz	
	0.5-1 µm	30 vol	ε'	200 a 10 ³ Hz	
			tanδ	0.14 a 10 ³ Hz	
BaTiO ₃	≈ 1.5 µm (tetragonal)	20 vol	ε'	12.1 a 10 ² Hz	[21]
			tanδ	0.01 a 10 ² Hz	
CCTO	≈ 5 µm	20 vol	ε'	17.4 a 10 ² Hz	
			tanδ	0.02 a 10 ² Hz	
CCTO	5 µm (Mortero de ágata)	20 vol	ε'	17 a 10 ² Hz	[22]
			tanδ	0.04 a 10 ² Hz	
	5 µm (Ultrasonidos)	20 vol	ε'	18 a 10 ² Hz	
			tanδ	0.03 a 10 ² Hz	
CCTO	5 µm	40 vol	ε'	≈28 a 10 ² Hz	
			tanδ	0.05 a 10 ² Hz	
CCTO		15 vol	ε'	≈10 a 10 ³ Hz	[23]
			tanδ	0.8 a 10 ³ Hz	
		5 vol	ε'	≈6.5 a 10 ³ Hz	
			tanδ	0.25 a 10 ³ Hz	

Negro de carbono (CB)	BET = 1400 m ² /g	2.5 peso	ϵ'	10 a 5·10 ² Hz	[24]
			tan δ	≈0.05 a 5·10 ² Hz	
	BET = 1400 m ² /g 36 nm	2.5 peso	ϵ'	11 a 5·10 ² Hz	
			tan δ	≈0.05 a 5·10 ² Hz	
Grafito expandido (EG)	Largo = 20 μm; Espesor = 0.1μm	0.5 vol fc= 1 vol	ϵ'	≈10 a 10 Hz	[25]
			tan δ	0,05 a 10 Hz	
Nanotubos de carbono (MWCNTs)	De = 10-20 nm; L = 10-30 μm; BET = 180-230 m ² /g	0.5 peso	ϵ'	≈10 a 10 ³ Hz	[26]
			tan δ		
Nanoláminas de grafeno (GNPs)	36 nm	0.95 vol	ϵ'	≈10 a 10 ² Hz	[27]
			tan δ	0.3 a 10 ⁴ Hz	
Escamas de Aluminio (Al)	44 μm	5 vol	ϵ'	21 a 10 ³ Hz	[28]
			tan δ	0.01 a 10 ³ Hz	
CCTO : BaTiO ₃ (relación 70:30)	d _{CCTO} ≈ 5 μm; ϵ' = 105 d _{BT} ≈ 1.5 μm (tetragonal); ϵ' = 1000	20 vol	ϵ'	23 a 10 ² Hz	[29]
			tan δ	0.03 a 10 ² Hz	
Al : BaTiO ₃ dopado	d _{Al} = 44 μm; BET = 6.36 m ² /g d _{BT} = 1.5 μm;	Relación 15:50	ϵ'	50 a 10 ³ Hz	[30]
			tan δ	0.034 a 10 ² Hz	
BaTiO ₃ funcionalizado	70 nm (cúbica); 3 wt % APTES	20 vol	ϵ'	8 a 10 ³ Hz	[31]
			tan δ	< 0.01 a 10 ² Hz	[32]
BaTiO ₃ funcionalizado	0.6 μm 1.5 wt % APTES	50 vol	ϵ'	≈35 a 10 ³ Hz	[33]
			tan δ		
BaTiO ₃ funcionalizado	0.1 μm (cúbica) 1 wt % (APTES + dispersante)	30 vol	ϵ'	≈10 a 10 ³ Hz	[34]
			tan δ	0.025 a 10 ³ Hz	
	0.7 μm (tetragonal) 1 wt % (APTES + dispersante)	30 vol	ϵ'	≈13 a 10 ³ Hz	
			tan δ	0.025 a 10 ³ Hz	
	0.1 μm (cúbica) 1 wt % (APTES + dispersante)	70 vol	ϵ'	≈50 a 10 ³ Hz	
			tan δ	0.025 a 10 ³ Hz	
	0.7 μm (tetragonal) 1 wt % (APTES + dispersante)	70 vol	ϵ'	≈60 a 10 ³ Hz	
			tan δ	0.05 a 10 ³ Hz	

BaTiO ₃ funcionalizado	70 nm; BET = 13,2 m ² /g Sin tratamiento superficial	60 vol	ε'	≈32 a 10 ² Hz	[35]
			tanδ		
	70 nm; BET = 13,2 m ² /g GPTMS en agua	60 vol	ε'	≈33 a 10 ² Hz	
			tanδ		
	70 nm; BET = 13,2 m ² /g GPTMS en etanol	60 vol	ε'	≈40 a 10 ² Hz	
			tanδ		
	70 nm; BET = 13,2 m ² /g GPTMS en xileno	60 vol	ε'	≈55 a 10 ³ Hz	
			tanδ		
Modificación matriz	PEG	20 peso	ε'	4.9 a 10 ² Hz	[36]
			tanδ	0.025 a 10 ² Hz	
	PEG, BaTiO ₃ (400 pcr)	20 peso PEG	ε'	≈29 a 10 ² Hz	
			tanδ	0.01 a 10 ² Hz	
Modificación matriz	PEG + Cr-Acac, BaTiO ₃ (400 pcr)	20 peso PEG	ε'	37.75 a 10 ³ Hz	[37]
			tanδ	0.022 a 10 ³ Hz	
MWCNTs funcionalizados	TETA	2.4 peso	ε'	≈25 a 10 ³ Hz	[38]
			tanδ	< 0.1 a 10 ³ Hz	
RGO funcionalizado	25 wt % DGEBA en RGO	1 peso	ε'	≈32 a 10 ² Hz	[39]
			tanδ	0.08 a 10 ² Hz	
Recubrimiento de BaTiO ₃	BaTiO ₃ dopado (cúbica) Recubrimiento con dopamina (15 nm)	5 vol	ε'	≈13 a 10 ³ Hz	[40]
			tanδ	< 0.1 a 10 ³ Hz	
		10 vol	ε'	≈25 a 10 ³ Hz	
			tanδ	0.15 a 10 ³ Hz	
		25 vol	ε'	≈51 a 10 ³ Hz	
			tanδ	0.8 a 10 ³ Hz	
Recubrimiento de Al	70 nm Recubrimiento con Al ₂ O ₃ (2nm)	18 peso	ε'	42 a 10 ² Hz	[41]
			tanδ	0.06 a 10 ² Hz	
DVB@MWCNTs	De = 40-60 nm; L = 5-15 μm Recubrimiento con DVB (10nm)	7 peso	ε'	18 a 10 ⁴ Hz	[42]
			tanδ	0.02 a 10 ⁴ Hz	
DVB-GMA @MWCNTs	De = 40-60 nm; L = 5-15 μm; Recubrimiento con DVB-GMA (30nm)	20 peso	ε'	40 a 10 ⁴ Hz	[43]
			tanδ	0.04 a 10 ⁴ Hz	
		30 peso	ε'	152 a 10 ⁴ Hz	
			tanδ	0.06 a 10 ⁴ Hz	
CB@TiO ₃ + BaTiO ₃		Relación 20:30 vol	ε'	32 a 10 ³ Hz	[33]
			tanδ	0.016 a 10 ³ Hz	

Injerto de policaprolactona (PCL) en BaTiO ₃	PCL-BaTiO ₃ $d_{BT} = 500 \text{ nm};$	14 peso	ϵ'	14.6 a 10^3 Hz	[44]
			$\tan\delta$	0.002 a 10^3 Hz	

I.3.1.a. Inclusión de cargas

i) Cargas cerámicas

La alta permitividad de determinadas cargas cerámicas permite que sean buenas candidatas para mejorar la permitividad de una resina epoxi, siendo el titanato de bario, BaTiO₃ (BT), el titanato de estroncio, SrTiO₃ (SrT), o el titanato cálcico de cobre (CCTO) las más estudiadas y utilizadas^{45-48 23, 32, 49-53}.

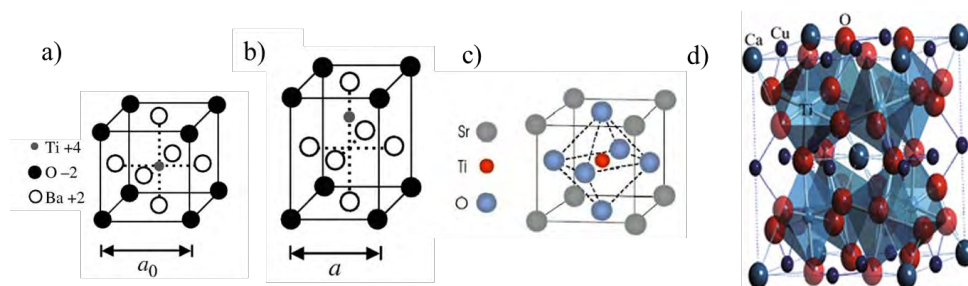


Figura I-5.- Estructuras cristalinas de a) BT cúbico; b) BT tetragonal; c) SrT; d) CCTO [con permiso de Creative Commons Attribution license²⁹].

El titanato de bario es un material ferroeléctrico que tiene una constante dieléctrica relativa que varía dependiendo de su estructura cristalina y tamaño de partícula⁵⁴⁻⁵⁵. El BT presenta distintas estructuras cristalinas al variar su temperatura, siendo las más estudiadas la fase cúbica y tetragonal (Figura I-5). Por encima de los 130 °C (temperatura de Curie, T_c), el BT adopta una estructura cúbica con alta simetría que aporta características dieléctricas isotrópicas y, por debajo de dicha temperatura, la estructura se transforma a una tetragonal con polarización espontánea como consecuencia de la distorsión de la celda original⁵⁶⁻⁵⁷. Todas las formas del BT tienen constantes dieléctricas altas, siendo mayores según se acercan a la T_c ^{56, 58-59}. Por otro lado, el tamaño de la partícula hace que la permitividad pase de 6000,

para tamaños de partículas en torno a $0.1\ \mu\text{m}$, a 1500-2000 para partículas con un tamaño mayor^{53, 58}.

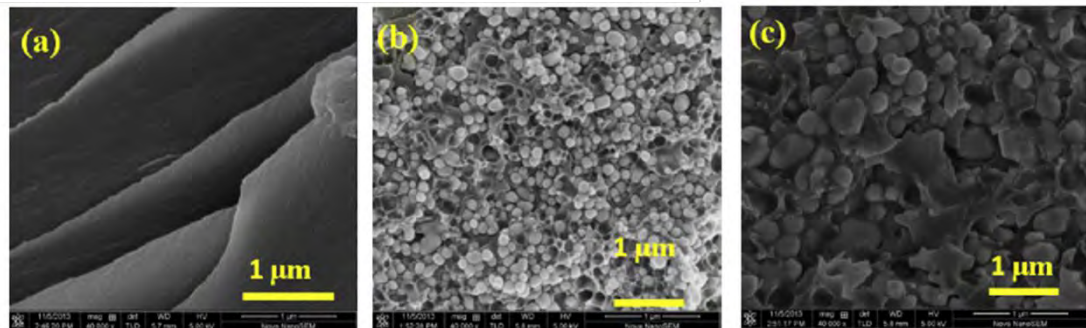


Figura I-6.- Imágenes de SEM: a) resina epoxi pura y de un material compuesto con BaTiO_3 con un diámetro de partícula de b) $100\ \text{nm}$ y c) $200\ \text{nm}$ [con permiso de Elsevier¹⁶, Copyright © 2015].

En este sentido, Yang y colaboradores¹⁶ discutieron los efectos del tamaño de la carga sobre la estructura, la interfase matriz-carga, y las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos. Prepararon materiales con un 40 % en volumen de carga y evaluaron dos tamaños de diámetro de partícula, $0.1\ \mu\text{m}$ y $0.2\ \mu\text{m}$ (Figura I-6). Los autores observaron que la constante dieléctrica de la resina aumentaba más de 5 veces con la incorporación de BaTiO_3 , siendo este efecto más significativo cuanto mayor era el tamaño de la partícula. (Figura I-7.a.).

Este comportamiento se debe a la distinta cristalinidad de las cargas (Figura I-8). El BaTiO_3 de mayor tamaño presenta una estructura tetragonal con una división de pico en torno a 45° , correspondiente a los índices Miller (002) y (200), mientras que los polvos BaTiO_3 de $100\ \text{nm}$ tienen un solo pico a 45.3° , correspondiente a la fase cúbica, con plano (200), que en general suele aparecer a 44.9° . Atendiendo a esto, los autores concluyeron que los polvos de BaTiO_3 con tamaños de $0.1\ \mu\text{m}$ y $0.2\ \mu\text{m}$ muestran una estructura pseudocúbica y tetragonal-dominante, respectivamente¹⁶. En cuanto a la permitividad dieléctrica imaginaria es mayor en el caso del BaTiO_3 de $0.2\ \mu\text{m}$ debido al efecto de la polarización de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) y a la transición de la fase tetragonal de BaTiO_3 .

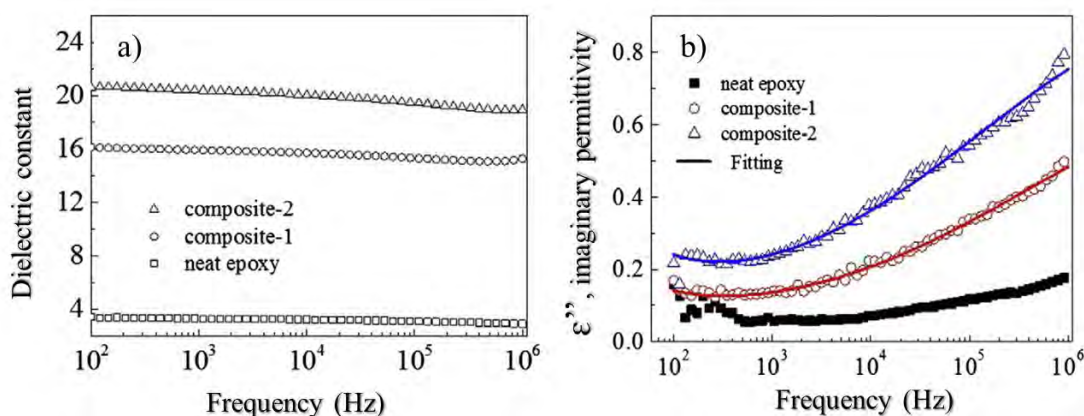


Figura I-7.- Propiedades dieléctricas de compuestos con un 40 % en volumen de BaTiO_3 , con un diámetro de partícula de $0.1 \mu\text{m}$ en el composite-1, y de $0.2 \mu\text{m}$ en el composite-2 [con permiso de Elsevier¹⁶, Copyright © 2015].

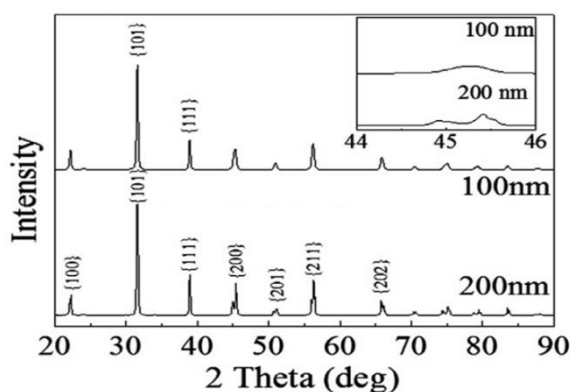


Figura I-8.- Difracción de rayos X para los BaTiO_3 con distinto tamaño de partícula [con permiso de Elsevier¹⁶, Copyright © 2015].

Kim y colaboradores¹⁷ analizaron el efecto de la orientación de las partículas de BaTiO_3 en la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas del material compuesto. Utilizaron la técnica de congelación de fundición (o *ice-templating*, congelación controlada de suspensiones de partículas) para alinear las cargas unidireccionalmente en la matriz (Figura I-9). Los autores demostraron que la orientación de las partículas mejoraba significativamente la permitividad dieléctrica manteniendo valores de pérdidas dieléctricas bajas. Para un 30 % en volumen de BaTiO_3 obtuvieron una constante dieléctrica de 40 y pérdidas dieléctricas inferiores a 0.025 a 1 kHz. Debido a la mejora de las propiedades dieléctricas con respecto a los materiales

cargados sin alinear (Figura I.9.e), los autores propusieron el empleo de este procesado en el campo de los condensadores de alta densidad de energía.

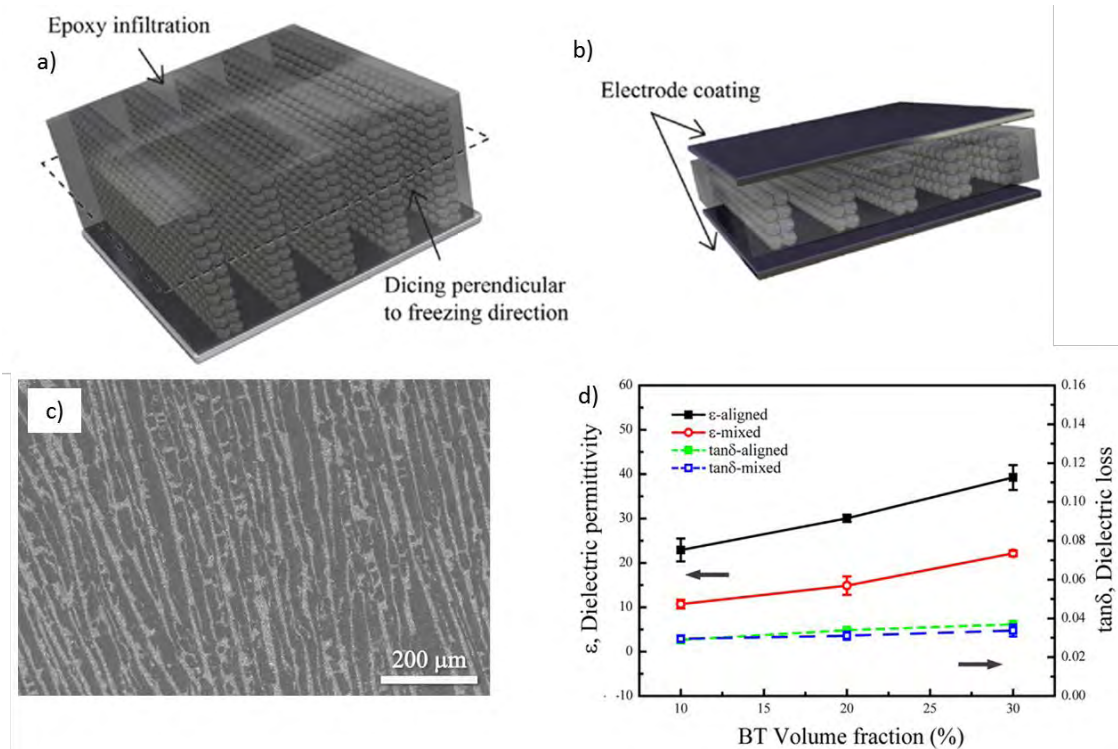


Figura I.9.- Esquema de preparación de las muestras: a) infiltración de resina epoxi en la estructura de BaTiO₃ preparada por ice-templating y b) recubrimiento con electrodos. c) Imagen de SEM de una sección paralela a la dirección de congelación con 10 % volumen de BT. d) Efecto de la alineación del BT en la respuesta dieléctrica [con permiso de Elsevier¹⁷, Copyright © 2015].

Luo y colaboradores²⁰ diseñaron y sintetizaron una estructura tridimensional de BaTiO₃ (3D-BaTiO₃). Para ello, liofilizaron una mezcla de lignocelulosa y BT molida para, posteriormente, sinterizar e infiltrar una resina epoxi. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 10.a.

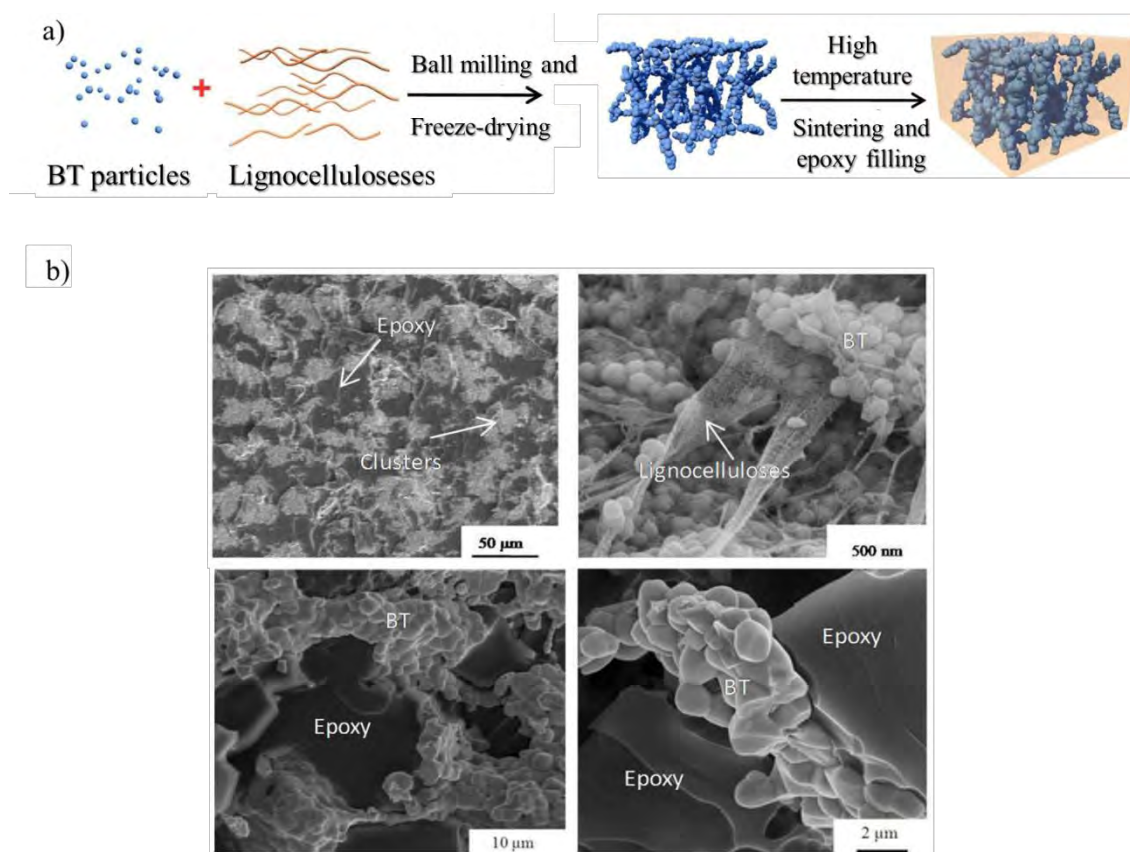


Figura I-10.- a) Esquema de preparación y b) imágenes SEM del material 3D-BaTiO₃ [con permiso de Royal Society of Chemistry²⁰, Copyright © 2017].

Estas estructuras 3D mostraron una dependencia positiva con la concentración de carga, alcanzando valores de la constante dieléctrica próximos a 200 con pérdidas dieléctricas inferiores a 0.16 a un porcentaje del 30 % en volumen (Figura I-11). Sin embargo, la rigidez dieléctrica de los compuestos variaba desde 587 hasta 266 kV cm⁻¹ en la resina sin cargar y con un 30 % en peso.

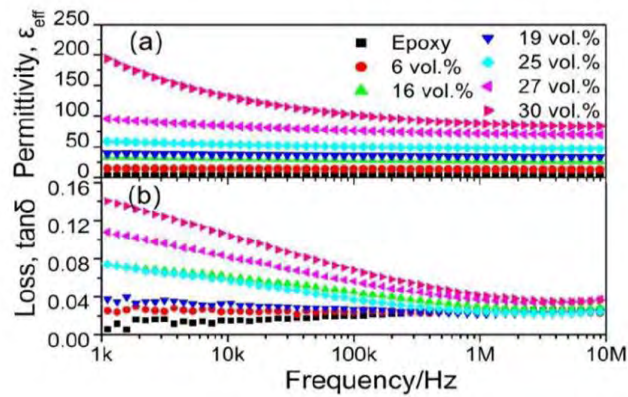


Figura I-11.- Propiedades dieléctricas de los materiales 3D-BaTiO₃ [con permiso de Royal Society of Chemistry²⁰, Copyright © 2017]

Lévêque y colaboradores¹⁸ compararon el efecto de dos cargas inorgánicas, el BaTiO₃ y el SrTiO₃, con un tamaño de partícula de 1 μ m, sobre las propiedades dieléctricas de la resina epoxi. Como se aprecia en la Figura I-12, la constante dieléctrica del material aumentaba gradualmente con la concentración de carga. Comparando ambas cargas se observa que los materiales compuestos con BT presenta mayores aumentos de la constante dieléctrica que el SrT; achacable a las diferencias en su constante dieléctrica que es hasta diez veces menor (en torno a 200-300) en la de SrT que la del BT.

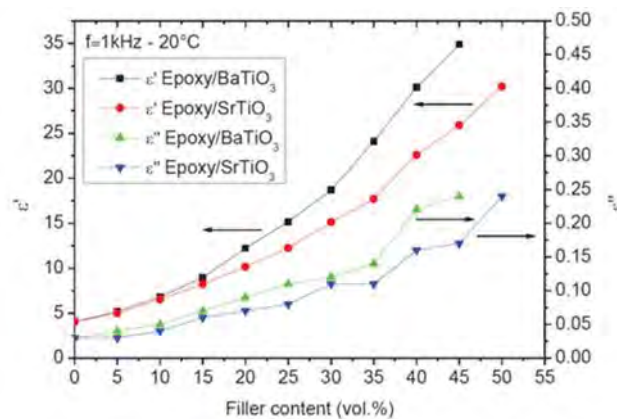


Figura I-12.-Propiedades dieléctricas de compuestos con BT y SrT a 1 kHz [con permiso de IEEE¹⁸, Copyright © 2015].

Otro material que también se ha utilizado como alternativa para aumentar la constante dieléctrica de los materiales compuestos de resina epoxi es el niobato de magnesio, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, material ferroeléctrico de estructura perovskita. Kuo y colaboradores¹⁹ realizaron un estudio comparativo de tres cargas cerámicas, un BaTiO_3 sintetizado en el laboratorio multidopado con lantano, magnesio y estroncio (SS-BT), un BaTiO_3 comercial (TAM-BT) y $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ comercial (TAM-PMN), cuyas constantes dieléctricas, medidas a 25 °C y 100 kHz, eran ~25000, 8000, y 17500, respectivamente. La incorporación de dopantes en el SS-BT disminuyó la temperatura de Curie por debajo de 25 °C, provocando así un mayor valor de constante dieléctrica. Como era de esperar, la constante dieléctrica del material compuesto aumenta gradualmente con la concentración de carga, hasta concentraciones del 40 % en fracción en volumen. TAM-PMN muestra valores de la constante dieléctrica próximos a 25, similares a los del TAM-BT, pero por debajo de los valores alcanzados, 44, con el SS-BT (Figura I-13).

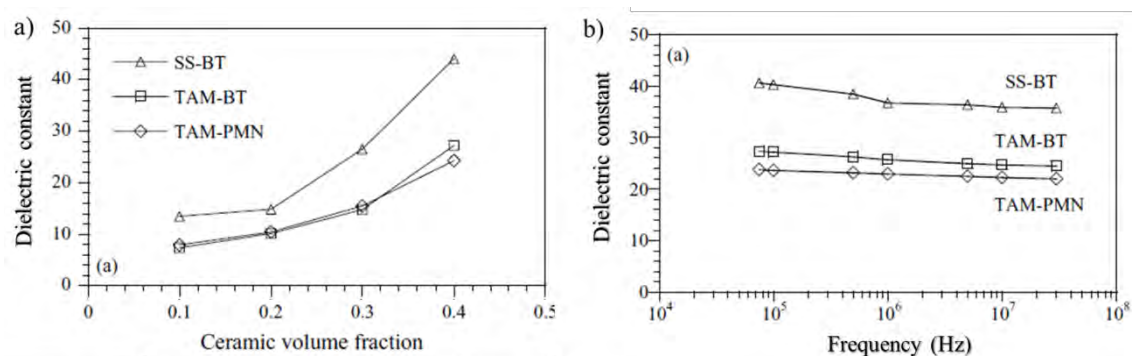


Figura I-13.- Valores de la constante dieléctrica en función de a) la fracción en volumen de carga a 100 kHz, y b) la frecuencia con un 40 % en volumen [con permiso de Elsevier¹⁹, Copyright © 2004].

Los autores atribuyeron esta mejora no solo a la mayor permitividad de la propia carga SS-BT, sino también a la aglomeración del polvo SS-BT en la matriz como se muestra en la Figura I-14. El polvo fino formó aglomerados mediante fuerzas de Van del Waals, mientras que en los casos de las cargas comerciales mostraron una microestructura con una distribución y dispersión uniforme de la carga en la matriz.

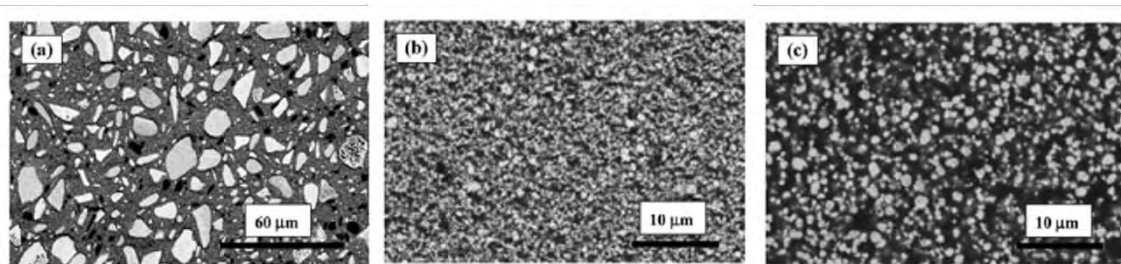


Figura I-14.- Imágenes de SEM de sistemas epoxi cargados con un 30 % en volumen de: a) SS-BT; b) TAM-BT; c) TAM-PMN [con permiso de Elsevier¹⁹, Copyright © 2004].

El titanato de calcio y cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) es una carga que está atrayendo cada vez más atención, desde que Subramanian y colaboradores⁶⁰ midieron una constante dieléctrica gigante independiente de la frecuencia de 10^4 (de DC a 10^5 Hz) a temperatura ambiente sin transición ferroeléctrica ni cambio en el orden estructural de largo alcance con la temperatura. Estas características se deben a la estructura cristalina del CCTO, similar a la perovskita pero donde el tamaño de los cationes de Ca y Cu provoca la inclinación del octaedro formado por el TiO_6 . Esta inclinación evita la transición ferroeléctrica y provoca tensiones en los enlaces Ti-O, que mejoran la polarización y la constante dieléctrica⁶¹. Uno de los primeros estudios en los que se empleaba el CCTO para aumentar la permitividad de una resina epoxi demostró el potencial de esta carga al obtener valores mayores que con el BT²³. Sin embargo, los compuestos presentaban grandes aglomerados y porosidades que afectaban negativamente las posibles mejoras²²⁻²³. Posteriormente, Saidina y colaboradores²² analizaron diversos métodos de dispersión e incorporación del CCTO en la matriz, así como el método de fabricación del material compuesto para su aplicación en capacitadores integrados. Los métodos de dispersión incluían un mortero de ágata (AM, *agate mortar*) y una punta de ultrasonidos (US, *ultrasonic*), y los métodos de fabricación de los compuestos (CEC, *CCTO-epoxy composite*) fueron el spin coating (SC) y prensado con temperatura (HP, *hot press method*). Los mejores valores de constante dieléctrica (en torno a 30) los obtuvieron con un 40 % en volumen de CCTO incorporado en la resina por ultrasonidos (10 min con 50 % de amplitud y ciclos de 0.5 s), y fabricación del material compuesto por prensado a 80 °C y 300 psi de presión durante 2h (Figura I-15). Los compuestos además mostraban valores de pérdidas por debajo de 0.1, lo que les otorga un gran potencial en condensadores.

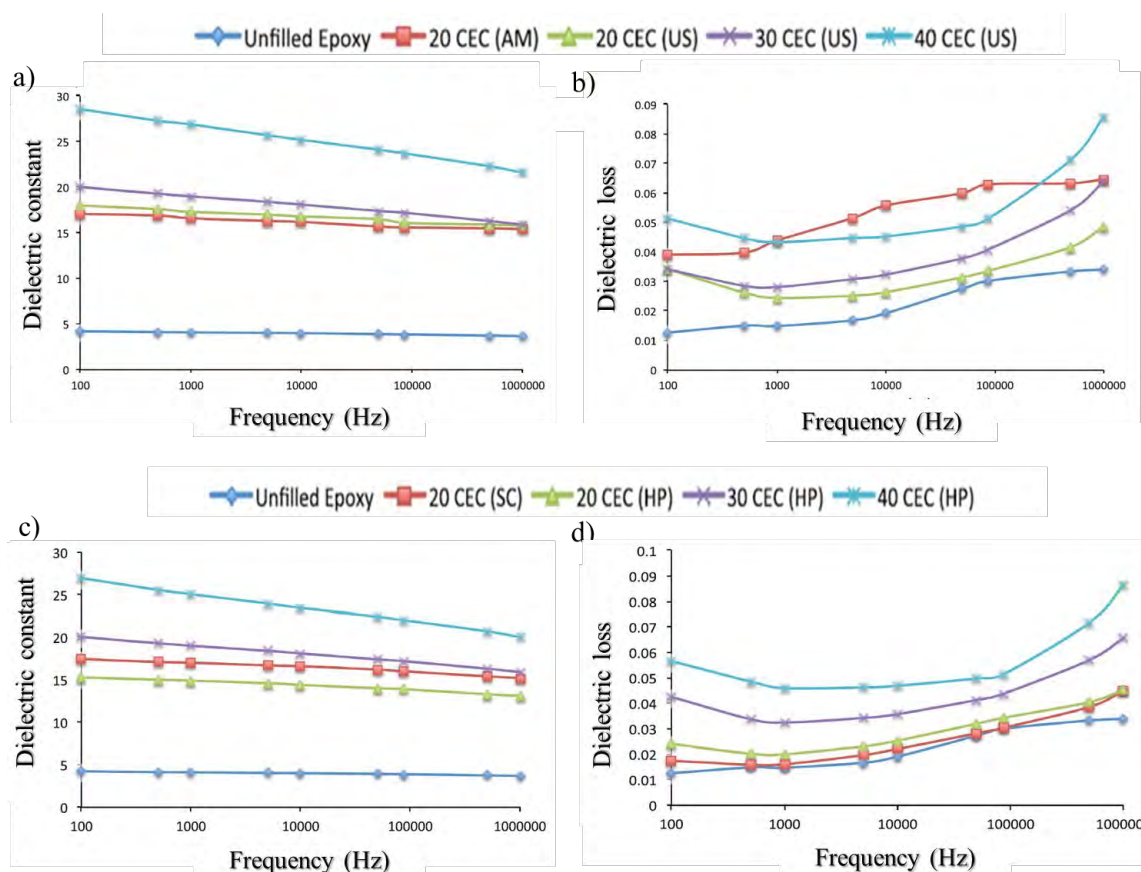


Figura I-15.- Efecto de los métodos de dispersión del CCTO en la resina en a) la constante dieléctrica, y b) las pérdidas dieléctricas. Efecto de los métodos de preparación del CEC en c) la constante dieléctrica, y d) las pérdidas dieléctricas [con permiso de Springer Nature, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*²², Copyright © 2015].

Otras cargas inorgánicas que se han utilizado para mejorar las propiedades dieléctricas de las resinas son la sílice⁶²⁻⁶³ y las arcillas de tipo laminar, como la montmorillonita⁶⁴⁻⁶⁶, aunque las mejoras no han sido tan significativas como las detalladas anteriormente. En general, estas cargas se están usando junto a otras cargas para preparar materiales híbridos, ya que aportan estabilidad térmica y alta rigidez dieléctrica.

ii) Cargas conductoras

En general, los materiales compuestos con cargas conductoras presentan un aumento no lineal de la permitividad y de la conductividad eléctrica cuando se supera una concentración crítica, o umbral de percolación (p_c). Según la teoría de percolación⁶⁷, a baja concentración de carga, las partículas conductoras se encuentran separadas entre sí y las propiedades eléctricas de los

compuestos siguen estando dominadas por la matriz. A medida que aumenta la concentración, las cargas comienzan a formar una red tridimensional a través de la matriz, dando lugar a un notable aumento de la conductividad eléctrica (Figura I-16).

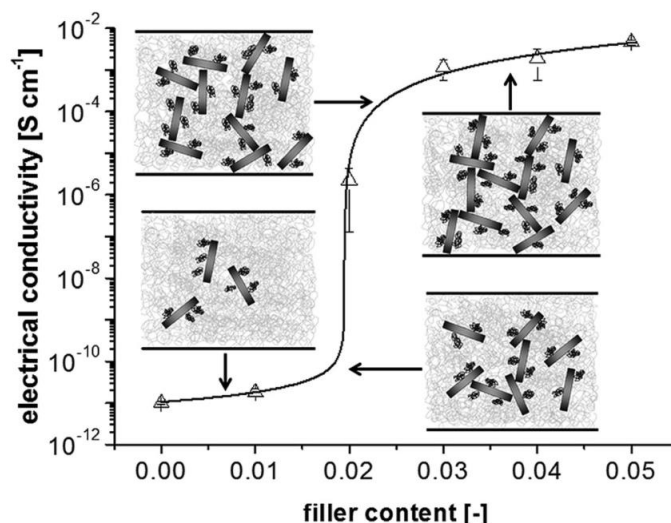


Figura I-16.- Representación esquemática de la teoría de percolación en materiales compuestos con cargas conductoras [con permiso de Elsevier⁶⁸, Copyright © 2016].

La inclusión de cargas conductoras, como el negro de carbono (CB), los nanotubos de carbono (CNT) y los materiales grafénicos, ha sido una de las vías más utilizadas para mejorar las propiedades eléctricas de las resinas epoxi^{24-27, 43, 67, 69-77}. El principal inconveniente de estas cargas es su tendencia a aglomerarse, lo que hace que la calidad de la dispersión sea uno de los factores determinantes de las propiedades finales del material.

El uso de cargas conductoras para aumentar la constante dieléctrica se basa en mantener el carácter dieléctrico de la matriz, trabajando a concentraciones por debajo del umbral de percolación, minimizando el contacto directo entre las cargas, y desarrollar de esta manera un material compuesto con alta permitividad y con bajas pérdidas dieléctricas. Esta metodología se denomina estrategia sub-percolativa. En esta estrategia las cargas conductoras se pueden considerar como electrodos de microcapacitores⁶⁹ distribuidos en la matriz.

Una de las primeras cargas de carbono analizada en esta estrategia fue el negro de carbono (CB). La respuesta dieléctrica del material varía en función de la concentración empleada²⁴, como se muestra en la Figura I-17. Cuanto menor es la diferencia entre la concentración de negro de carbono y la concentración de percolación, mayor es el valor de la permitividad a

bajas frecuencias, mayores son sus pérdidas, y menor linealidad en el comportamiento de la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia^{24, 75}.

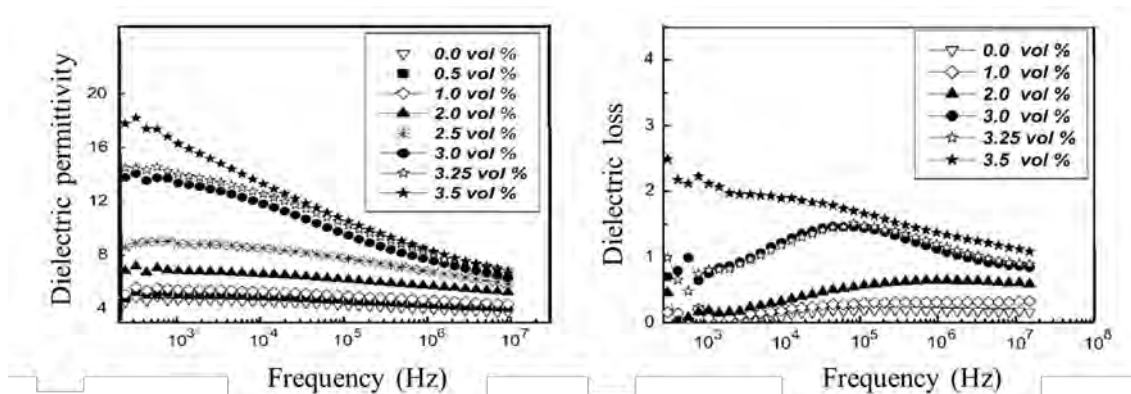


Figura I-17.- Propiedades dieléctricas de las muestras con diferentes cantidades de negro de carbono [con permiso de AIP Publishing²⁴].

Trihotri y colaboradores⁷³ además analizaron el efecto del porcentaje de CB en la matriz de resina epoxi comparando dos tratamientos de curado, uno a temperatura ambiente durante 7 días y el otro a 125 °C durante 1 hora. En la Figura I-18 se muestra que a medida que aumenta el porcentaje de CB aumenta la constante dieléctrica. Dicha tendencia es similar para ambos tratamientos de curado. Para la muestra curada a temperatura ambiente en el intervalo de concentraciones de 0.5-1.5 % en peso de CB, el valor de la constante dieléctrica se incrementa de 3.5 a ~8, medida a 35 °C y 0.5 kHz. En el caso del tratamiento térmico a 125 °C, el valor aumenta de 5.5 a 8 (Figura I-18). Para los materiales con el 2.5 % en peso de CB, la constante dieléctrica aumenta a 10 y 11 para el tratamiento a temperatura ambiente y a 125 °C, respectivamente, ambos a 0.5 kHz. En ambos casos la tangente de pérdidas, se sitúa en torno a 0.05. Los autores concluyeron que la constante dieléctrica aumenta al aumentar la temperatura de curado y que se debe a que el tratamiento térmico actúa como un agente adicional de reticulación y portador de carga dentro de la misma matriz⁷³.

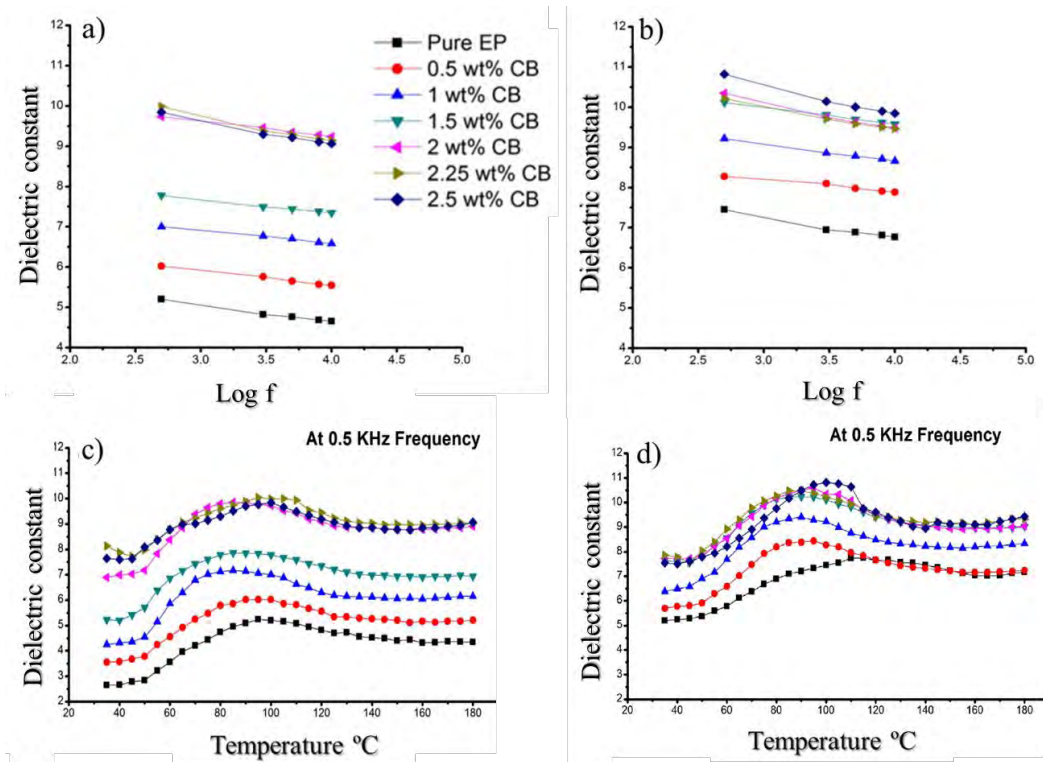


Figura I-18.- Constante dieléctrica del material curado a temperatura ambiente durante 7 días (izquierda) y curado a 125 °C durante 1 hora (derecha) en función de a), b) la frecuencia y c), d) la temperatura [con permiso de Elsevier⁷³, Copyright © 2015].

Xie y colaboradores²⁵ emplearon grafito expandido (EG) para la preparación de materiales compuestos de resina epoxi con una alta permitividad. Como se observa en la Figura I-19, la constante dieléctrica del material aumenta con el contenido de carga hasta un máximo del 3.5 % en peso con un valor de permitividad de 180. Los autores atribuyeron el aumento de la permitividad a dos procesos de polarización, una polarización interfacial inducida por la acumulación de cargas en la interfase carga – matriz (~ 1 kHz), y a una polarización molecular, dominada principalmente por una polarización dipolar (~ 1 MHz). A concentraciones de carga superiores, 5 % en peso, se aprecia una drástica caída de la constante dieléctrica a 70, debido a que se generan defectos y cavidades durante la preparación del material (Figura I-20)²⁵. Para todos estos valores, las pérdidas dieléctricas a 50 Hz se mantienen por debajo de 0.05. Los autores atribuyen los aumentos en la constante dieléctrica a partir del 1.0 % en peso de EG a una incipiente red de percolación. Para una concentración de 0.5 % en peso se obtiene una constante dieléctrica de 10 y con tangente de pérdidas menor a 0.05.

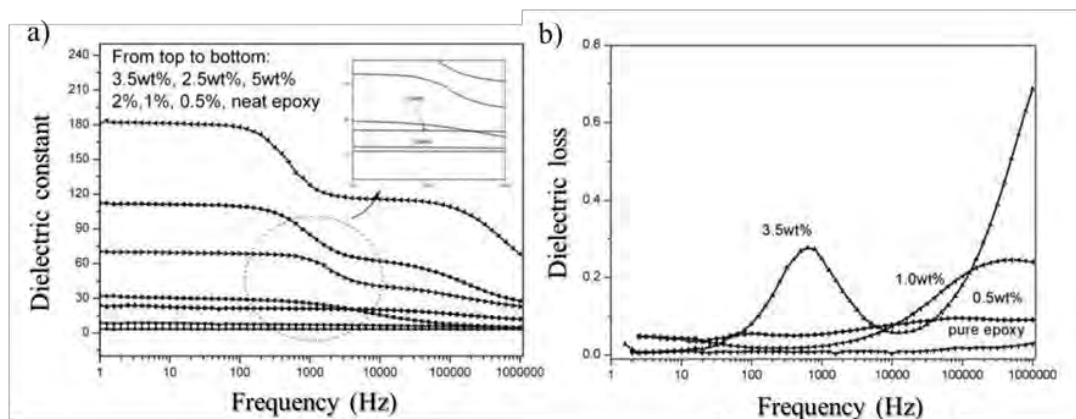


Figura I-19.- Propiedades dieléctricas de las muestras con diferentes cantidades de EG [con permiso de WILEY Company²⁵]

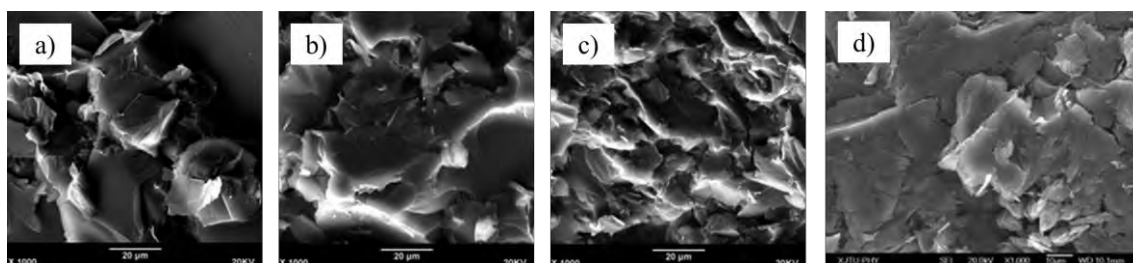


Figura I-20.- Imágenes de SEM de sistemas EG-epoxi variando el porcentaje de EG: a) 0.5 %; b) 1.0 %; c) 3.5 %; y d) 5.0 % en peso [con permiso de WILEY Company²⁵]

Otra de las partículas de carbono empleadas en resinas epoxi son los nanotubos de carbono (CNTs). Sin embargo, las excepcionales propiedades de transporte de estas partículas hace que la concentración de percolación sea muy baja^{70-71, 78}, y sólo sería factible obtener resultados interesantes trabajando por debajo de la misma, para evitar así que el material sea conductor o que tenga altos valores de pérdidas dieléctricas^{43, 72}. Por lo tanto, no hay muchos estudios que consideren la incorporación directa de CNTs en una matriz epoxi como estrategia para obtener materiales compuestos aislantes con altos valores de permitividad y con bajas pérdidas dieléctricas. Atendiendo a lo anterior, Trihotri y colaboradores²⁶ realizaron el estudio de las propiedades dieléctricas con porcentajes de CNTs inferiores al 1 % en peso, considerado este valor como la concentración de percolación. Observaron una mejora de la constante dieléctrica del 35 % con respecto a la resina pura con un 0.5 % en peso de CNTs (Figura 21). La constante dieléctrica aumenta con el incremento de la temperatura debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas.

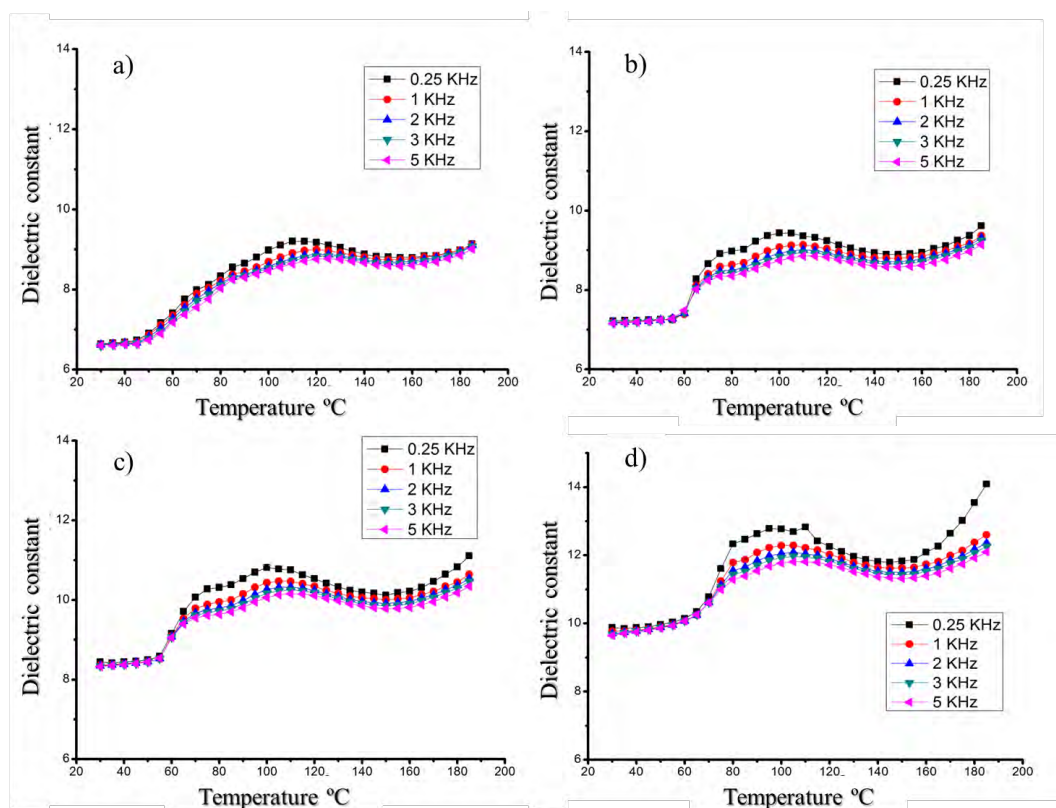


Figura I-21.- Constante dieléctrica en función de la temperatura de a) la resina pura; y del material compuesto al b) 0.1 % en peso; c) 0.3 % en peso; y d) 0.5 % en peso de CNTs [con permiso de Creative Commons Attribution license²⁶].

Finalmente, la última carga en base carbono recientemente empleada ha sido las nanoláminas de grafeno (GNPs). Se reportaron valores de la constante dieléctrica alrededor de 60 a 10^2 Hz, 15 veces superior al valor de la resina pura, con la adición de un 0.95 % en volumen de GNPs. Además, la constante dieléctrica era prácticamente independiente en el intervalo de frecuencia de 10^2 a 10^5 Hz. Los autores atribuyeron estas mejoras a la polarización interfacial y al principio de minicapacitador^{27, 69, 74}.

Otras cargas conductoras empleadas en resinas epoxi han sido partículas de aluminio, Al, de tamaño micrométrico. Zhou y Yu⁷⁹ analizaron la inclusión de partículas de Al de dos tamaños, 2 y 40 μm , y variando el porcentaje de carga. El análisis de las propiedades dieléctricas revela un aumento de la permitividad con la concentración alcanzando valores de 35 y 30 y prácticamente independientes de la frecuencia con un 48% en volumen de las partículas de 2 y 40 μm , respectivamente. Adicionalmente, los valores de pérdidas se mantuvieron extremadamente bajos, en torno a 0.026. Los autores relacionan este comportamiento a la

formación de capa superficial de alúmina (óxido de aluminio) sobre las partículas de Al, generándose así una estructura de core-shell.

iii) Cargas híbridas

La incorporación de distintas cargas permite desarrollar materiales compuestos híbridos con buenas propiedades finales gracias al efecto sinérgico entre las cargas.

El grupo de M. Julie^{21, 29} estudió el efecto de la combinación de titanato de bario y titanato cálcico de cobre para la producción de películas para su aplicación en encapsulado electrónico. Mediante la evaluación de distintas formulaciones de CCTO:BaTiO₃ observaron que los materiales con una relación 70:30, y con un 20 % en volumen, exhibían una constante dieléctrica de 23 a 10² Hz (Figura I-22.b.) frente a un valor de cerca de 17 y 12, con la misma concentración de CCTO y BaTiO₃ sin mezclar. Además, observaron que las pérdidas dieléctricas se mantenían por debajo de 0.03 y aumentaban con la concentración de CCTO. Los autores atribuyeron este efecto sinérgico a la diferencia entre las constantes dieléctricas de las cargas, 10⁵ y 1000 de CCTO y BaTiO₃, respectivamente.

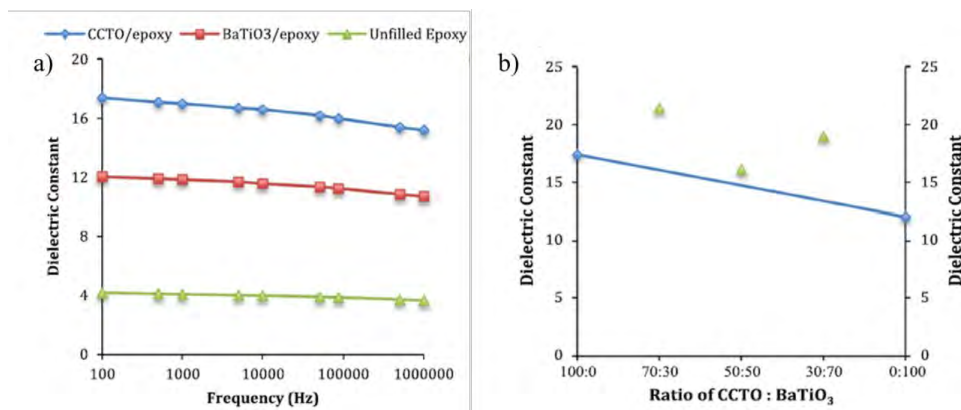


Figura I-22.- a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia en muestras sin cargar y con un 20 % en volumen de CCTO, y de BaTiO₃; b) Efecto de la relación CCTO:BaTiO₃ en la constante dieléctrica del material con un 20 % en volumen a 100 Hz [con permiso de Springer Nature, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*²⁹, Copyright © 2015].

Como ya se ha comentado, la adición de cargas conductoras en una resina conlleva la obtención de materiales compuestos eléctricamente conductores con altas pérdidas

dieléctricas. Con el fin de atenuar estos efectos, otros autores añadieron al sistema un tercer componente, aislante, que por un lado evitase el fenómeno de la percolación y por otro, permitiese obtener una alta constante dieléctrica con bajas pérdidas^{28, 30, 80}. Ramajo y colaboradores³⁰ diseñaron materiales híbridos de resina epoxi reforzada con BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅ y aluminio (Al) con el fin de mantener los valores de constante dieléctrica alcanzados con escamas de aluminio, pero conservando su carácter aislante. Los materiales compuestos desarrollados mantenían constante el porcentaje de BaTiO₃ en un 50 % en volumen y variaban la proporción de Al hasta un 15 % en volumen. La Figura I-23 muestra los valores de permitividad a frecuencias relativamente altas. En este rango, los materiales presentan una dependencia fuerte con las frecuencias y no parecen haber alcanzado el umbral de percolación, situado en torno al 10 % en volumen de aluminio (Al) en la resina²⁸. La constante dieléctrica de estos materiales aumentó gradualmente con el contenido de Al, hasta un valor de 50 a 1 kHz al 15 % de Al. Además, la tangente de pérdidas se mantiene por debajo de 0.05. Sin embargo, este sistema híbrido mostró una fuerte dependencia con la temperatura.

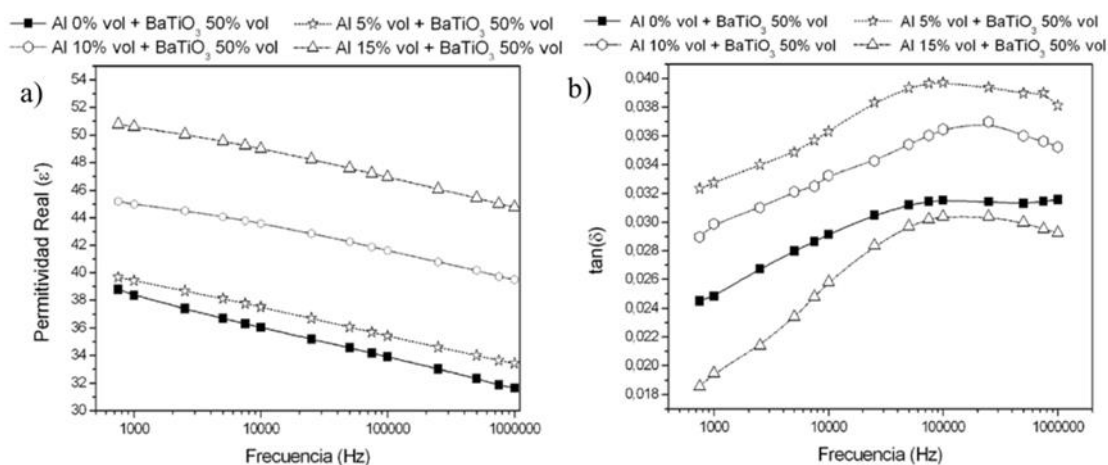


Figura I-23.- Propiedades dieléctricas en función de la frecuencia de los materiales híbridos Al/BaTiO₃/epoxi [con permiso de Creative Commons Attribution license³⁰]

Recientemente, Gao y colaboradores⁸⁰ han desarrollado una estructura aislante de titanato de bario y óxido de grafito (BT/GO) dentro de una matriz de resina epoxi con altos valores de permitividad debido a la presencia de grupos funcionales en el GO que aportan polaridad al sistema. Además, la baja conductividad de las cargas mantiene las pérdidas dieléctricas

alrededor del valor de la matriz de resina. Con una concentración del 16 % en peso de BT/GO, la constante dieléctrica tiene un comportamiento casi independiente de la frecuencia. A mayores concentraciones se consiguen permitividades de hasta ~70 para 100 Hz, aunque ya no conserva esa linealidad y sus pérdidas dieléctricas por ende se incrementan⁸⁰. Los autores lo atribuyen al fuerte proceso de relajación de la polarización interfacial, es decir al efecto Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) por la gran diferencia en el valor de la permitividad entre la carga y la matriz.

I.3.1.b. Funcionalización de cargas

El control de la dispersión de las cargas en los polímeros, como ya se ha mencionado anteriormente, es esencial para poder obtener materiales homogéneos con propiedades dieléctricas deseadas. Además, es importante tener en cuenta que tanto el tamaño de las partículas como su concentración influyen en dichas propiedades. Por tanto, con la intención de evitar aglomerados y mejorar la compatibilidad carga-matriz, se pueden encontrar en la literatura distintas opciones, como son el uso de dispersantes^{34, 81-82} o agentes de acoplamiento que modifican la superficie de la carga^{35, 83}.

Varios estudios han demostrado que la funcionalización de las cargas con agentes de acoplamiento mejora la compatibilidad entre la resina y la carga, aumenta la constante dieléctrica, disminuye las pérdidas dieléctricas, y aporta aislamiento eléctrico al material^{34-35, 38-39}. La funcionalización con silanos es el procedimiento más utilizado y con el que se han alcanzado los mejores resultados.

i) Cargas cerámicas

Phan y colaboradores^{32,31} modificaron la superficie de partículas nano-BT con 3% en peso de γ -aminopropil trietoxisilano (APTES) en una disolución de etanol/agua. Las moléculas de silano se unen a la superficie de las partículas de BaTiO₃ mediante enlaces Si-O-BaTiO₃, y reaccionan con la resina epoxi tal y como se describe en la Figura I-24. Los autores midieron la dependencia de la polarización frente al campo eléctrico y observaron que las partículas funcionalizadas mejoraban la propiedad dieléctrica del material compuesto, aumentando la constante dieléctrica, debido a la presencia de grupos NH₂.

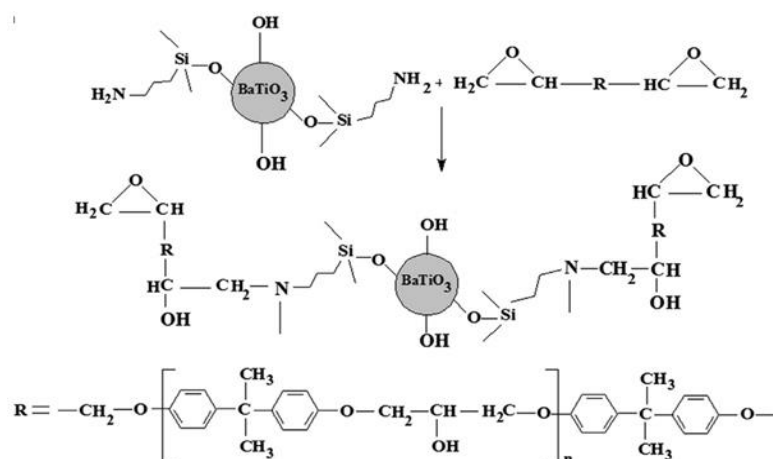


Figura I-24.- Esquema de reacción entre el BT funcionalizado con APTES y la resina epoxi [con permiso de Elsevier³¹, Copyright © 2016].

Además, observaron una concentración crítica de BaTiO₃ (el 10 % en volumen) a partir de la cual el incremento de la constante dieléctrica con la concentración era más leve. Alcanzaron un valor máximo de 8 para un 20 % en volumen a 1 kHz, con bajas pérdidas dieléctricas. Los autores sugirieron que la naturaleza de la interfase no sólo depende de los enlaces entre la matriz y la carga, sino también del confinamiento de las partículas en la matriz. Es decir, que conseguir mejoras en las propiedades dieléctricas con altos niveles de carga requiere funcionalizar las partículas, que permita crear grupos que incrementen la polaridad, mejoren la compatibilidad carga-matriz y la buena dispersión de las partículas.

Dang y colaboradores³⁴ desarrollaron compuestos de resina/BT epoxi con partículas de distinto tamaño, de 0.1 µm (estructura cúbica) y 0.7 µm (estructura tetragonal), y tratadas con APTES como agente de acoplamiento y con un éster fosfatado como dispersante (1 % en peso con respecto a la carga). La Figura I-25 muestra las propiedades dieléctricas del material, donde se observa que el uso de un agente de acoplamiento de silano induce una mejora de la constante dieléctrica con baja tangente de pérdidas. Los autores sugirieron que se debía a una mejora en la interacción entre el BaTiO₃ y la resina epoxi. Además, observaron que el tamaño y la concentración de las partículas también influye en la microestructura y en las propiedades dieléctricas del sistema, atribuyendo este efecto a las diferencias en la temperatura de Curie de partículas de gran tamaño.

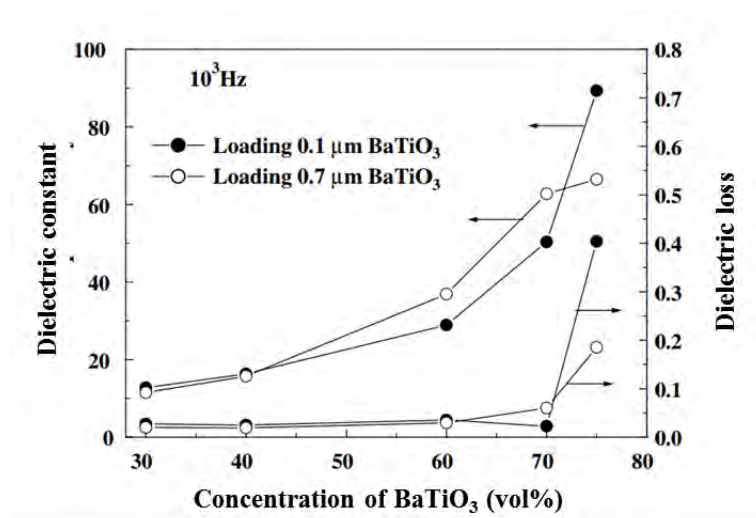


Figura I-25.- Constantes dieléctricas y pérdidas dieléctricas en función del porcentaje en volumen de BaTiO₃ funcionalizado con APTES y dispersante (0.1 μm y 0.7 μm) a una frecuencia de 1 kHz [con permiso de Elsevier³⁴, Copyright © 2008].

Posteriormente, Wang y Li³³ mejoraron estos resultados tratando partículas de BT de 0.6 μm, con un 1.5 % en peso de APTES. El material desarrollado presentaba un incremento gradual de la constante dieléctrica con la concentración de carga cerámica funcionalizada, alcanzando un valor de la constante dieléctrica en torno a 35 para un 50 % en volumen de BT (Figura I-26). Dicha constante dieléctrica se mantuvo casi constante durante el rango de frecuencias analizadas de 1 kHz – 1 MHz.

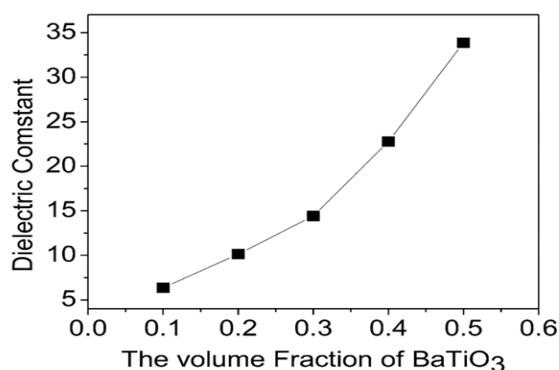


Figura I-26.- Constante dieléctrica en función de la fracción en volumen de BaTiO₃ tratado con 1.5 % en peso de APTES a una frecuencia de 100 kHz [con permiso de Springer Nature, Journal of Materials Science: Materials in Electronics³³, Copyright © 2017].

El disolvente utilizado en la modificación superficial de las cargas también puede influir en el grado de funcionalización, lo cual afectará a la polarización de los materiales compuestos. Iijima y colaboradores³⁵ estudiaron este efecto mediante la modificación de BT con 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS) como agente de acoplamiento y en distintos disolventes, agua, etanol y xileno⁸⁴⁻⁸⁵. La Figura I-27.a. muestra la reacción del silano en la modificación de la partícula, donde se aprecia la hidrólisis de los grupos alcóxido (Si-OCH₃) por el agua que generan grupos silanoles (Si-OH) y alcoholes (CH₃OH). Después se produce una reacción de condensación entre los grupos Si-OH del agente de acoplamiento y los grupos OH del titanato de bario.

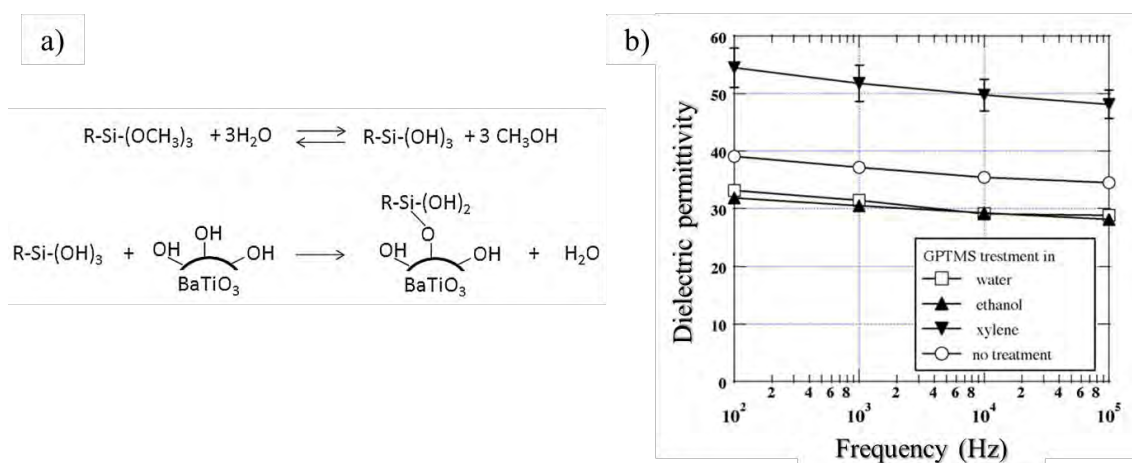


Figura I-27.- a) Modificación superficial del BT con un agente de acoplamiento de tipo silano. b) Variación de la constante dieléctrica en función del disolvente utilizado en la modificación [con permiso de Elsevier³⁵, Copyright © 2009].

Los resultados demostraron que la inclusión de grupos epoxi en la superficie del titanato de bario mejora la compatibilidad con la resina y por ende, aumenta el valor de la permitividad del material compuesto. La modificación de la partícula con el agente de acoplamiento en xileno mantenía los grupos epoxi, pero en cambio, tanto en etanol como en agua, se reducían y desaparecían, respectivamente. Por ello, concluyeron que el xileno era el disolvente más adecuado para llevar a cabo la funcionalización del BT con silanos³⁵.

Otra estrategia seguida ha sido la modificación de la resina epoxi y la posterior inclusión de cargas cerámicas. El polietilenglicol (PEG) afecta las propiedades dieléctricas de una resina epoxi cuando su endurecedor es de tipo anhídrido. El PEG modifica la estructura molecular de

la resina mediante un mecanismo de injerto, y de esta forma se incrementa la polaridad molecular con la incorporación de grupos ésteres (Figura I-28)^{37, 86}. Estos grupos aumentan la cantidad de átomos de oxígeno en la resina, con una mejora del valor de permitividad en un 20 % con respecto a la resina pura³⁶ (Figura I-29). Tras este resultado, Lai y colaboradores³⁶ analizaron un posible efecto sinérgico mediante la inclusión de un porcentaje fijo de BaTiO₃, y observaron un aumento notable de la constante dieléctrica (Figura I-29), pasando de 19 a 28.7 con un 20% de PEG a 10² Hz.

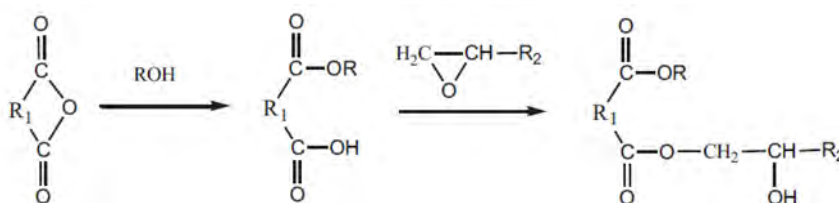


Figura I-28.- Mecanismo de reacción del PEG con el sistema epoxi [con permiso de Elsevier³⁶, Copyright © 2014].

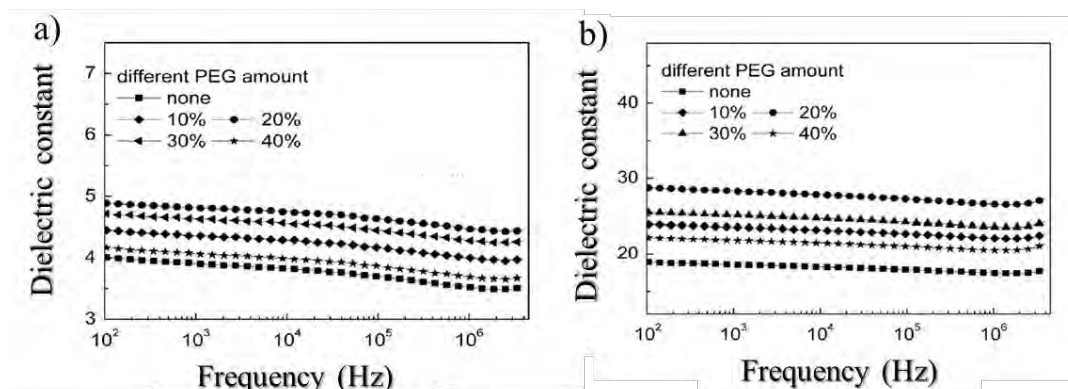


Figura I-29.- Constante dieléctrica en función de la frecuencia variando la concentración de PEG: a) sin BT y b) con 400 partes de BT por cada 100 partes de resina [con permiso de Elsevier³⁶, Copyright © 2014].

Otro reactivo que se ha utilizado como modificador de la resina epoxi es el acetil acetato de cromo (Cr-Acac) (Figura I-30.a.). Éste genera un sistema conjugado con un fuerte centro polar que aporta polarización dipolar⁸⁶⁻⁸⁷. La constante dieléctrica incrementa un 30% al incorporar, de manera simultánea, el PEG y el Cr-Acac (Figura I-31.a.). La posterior

incorporación de BT a muestras de epoxi modificadas con PEG y el Cr-Acac mostraron una constante dieléctrica de 37.75 (Figura I-31.b.) y una pérdidas dieléctricas de 0.022 a 1 kHz de frecuencia³⁷.

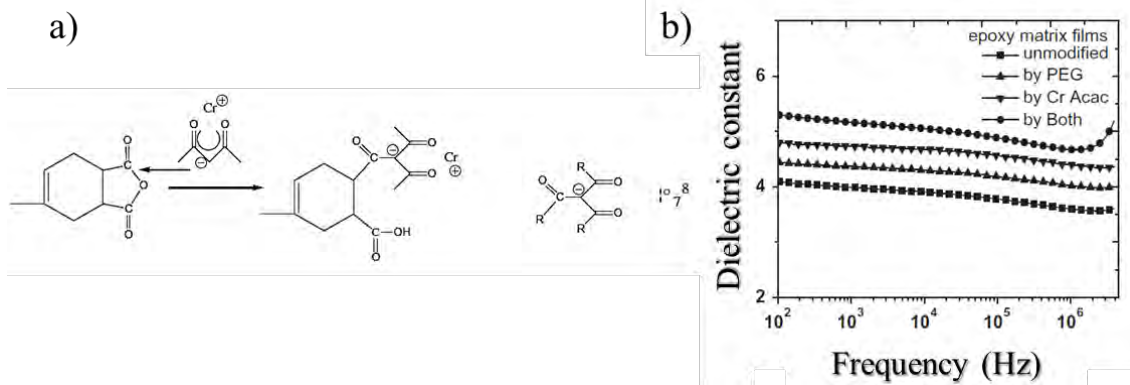


Figura I-30.- a) Mecanismo de reacción entre el agente de curado y el Cr-Acac. Formación del sistema conjugado; b) Constante dieléctrica frente a la frecuencia para matrices modificadas con PEG, Cr-Acac, y ambos modificadores [con permiso de Elsevier³⁷, Copyright © 2013].

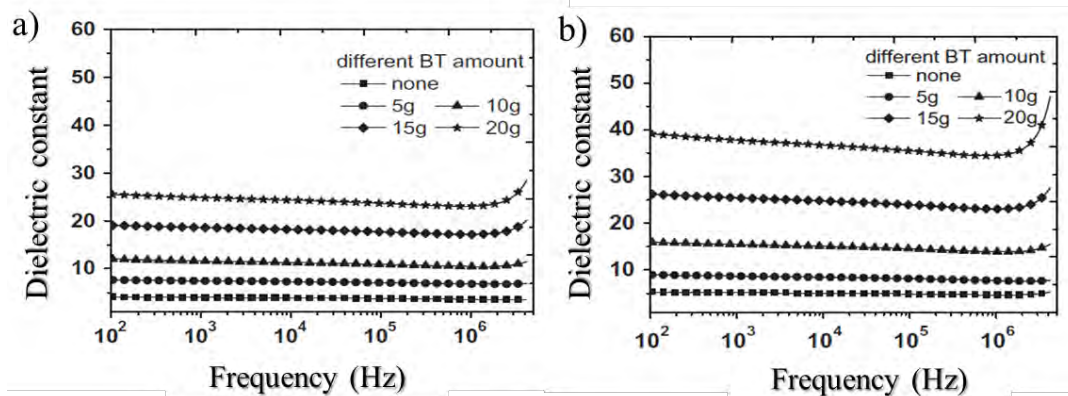


Figura I-31.- Constante dieléctrica de materiales compuestos con BT y PEG: a) sin y b) con modificador Cr-Acac [con permiso de Elsevier³⁷, Copyright © 2013].

ii) Cargas conductoras

Wang y colaboradores³⁸ reportaron la incorporación de nanotubos de carbono de capa multiple (MWCNT) funcionalizados con trietilen-tetramina (TETA), en los que la concentración de percolación fue del 4.2 % en volumen. Los autores alcanzaron una constante dieléctrica máxima de 421 con unas pérdidas dieléctricas muy altas a una concentración de

4.14 % (Figura I-32). Por debajo de esta concentración, a un 2.4 % en volumen, el material es aislante con unas pérdidas dieléctricas por debajo de 0.1 y una permitividad en torno a 25.

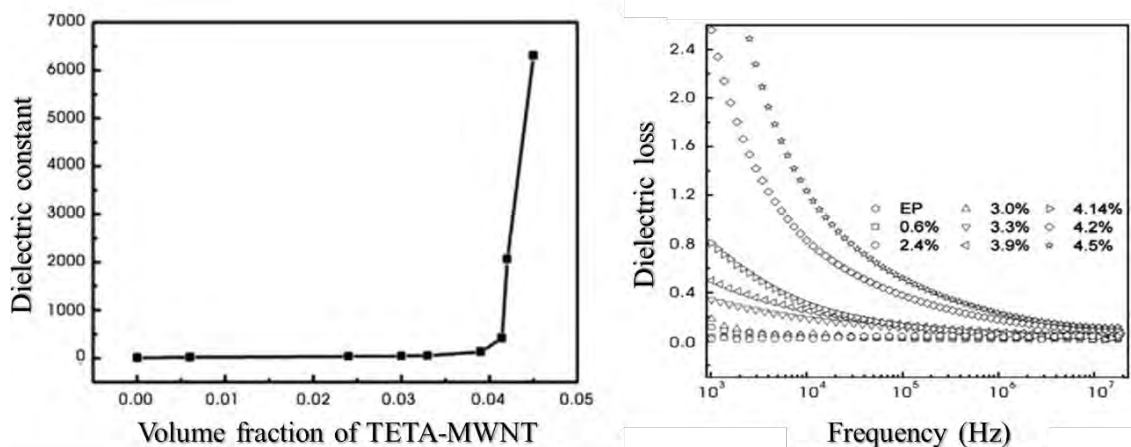


Figura I-32.- Propiedades dieléctricas de compuestos con MWNTs funcionalizados con TETA [con permiso de Springer Nature, *Polymer Bulletin*³⁸, Copyright © 2009].

Recientemente, se ha empleado la funcionalización del óxido de grafeno reducido (RGO) con la propia resina (DGEBA). De esta forma se crea una microestructura (Figura I-33) que al ser introducida dentro de la matriz puede actuar como un microcapacitador³⁹. Esta estrategia busca mejorar la compatibilidad del RGO con la matriz y evitar el re-apilamiento de las láminas que se produce por las fuerzas de Van der Waals e interacciones π - π .

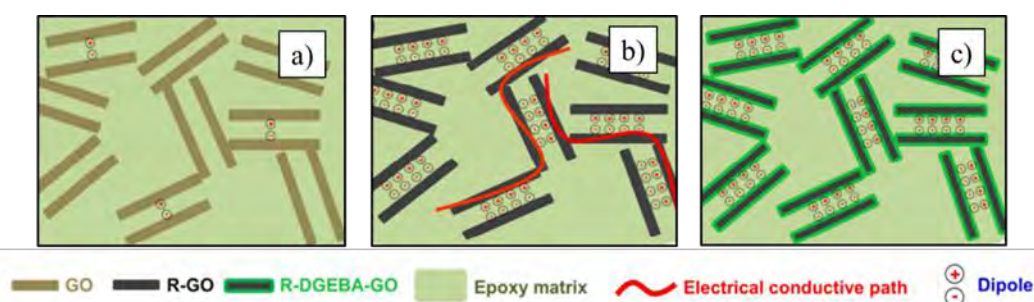


Figura I-33.- Esquema de las estructuras formadas entre la resina epoxi y las láminas de RGO [con permiso de Elsevier³⁹, Copyright © 2016].

Wan y colaboradores³⁹ analizaron la funcionalización de láminas de RGO con un 25 % en peso de moléculas de DGEBA obteniendo una constante dieléctrica de ~ 32 y unas pérdidas dieléctricas de ~ 0.08 a una frecuencia de 10^2 Hz, con un 1 % en peso de DGEBA-RGO, en comparación con las muestras sin funcionalizar donde se observaba unas pérdidas dieléctricas próximas a 1. Los autores sugieren que esta funcionalización permite la óptima dispersión de las cargas, la formación de un mayor número de microcapacitadores y el contacto directo entre las láminas de grafeno. Sin embargo, las medidas de conductividad muestran el inicio de una red percolativa al observarse una independencia de la conductividad en el rango de frecuencias de 10 a 10^3 Hz aproximadamente.

I.3.1.c. Recubrimientos de cargas

Esta estrategia propone el desarrollo de recubrimientos y estructuras tipo core-shell, donde la idea base es similar a la realizada en las funcionalizaciones: evitar el contacto directo de las cargas conductoras o cerámicas (núcleo o core) al recubrirla con una capa no conductora externa (shell).

El estudio aplicando esta estrategia modificó el titanato de bario dopado con Ca y Zr (BCZT) con una capa de dopamina de 15 nm de espesor para mejorar su dispersión y compatibilidad con la matriz de resina epoxi⁴⁰. El esquema de la preparación del material compuesto se muestra en la siguiente figura.

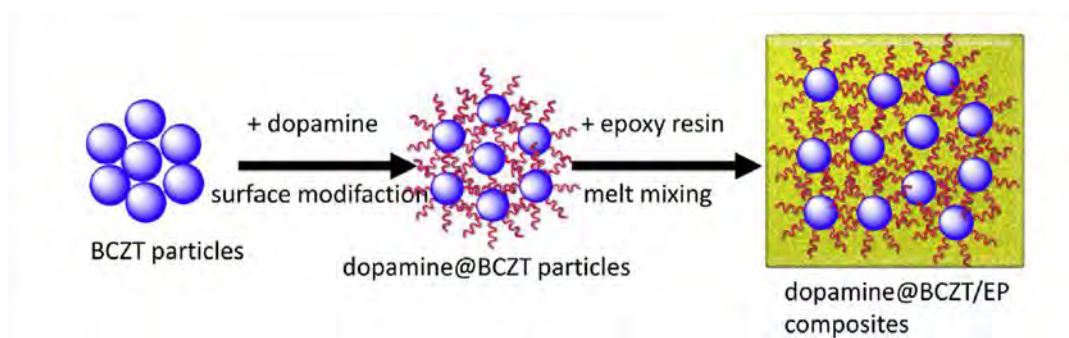


Figura I-34.- Preparación de materiales compuestos epoxi reforzados con dopamina@BCZT [con permiso de Elsevier⁴⁰, Copyright © 2015].

Como se aprecia en la Figura I-35, la constante dieléctrica del material aumenta gradualmente con la concentración de carga pero ésta es inestable con la frecuencia produciéndose un drástico aumento a bajas frecuencias. Esta respuesta conlleva un aumento de la tangente de pérdidas, lo que se verá reflejado en una disminución de la ruptura dieléctrica. Tan solo los materiales con menos del 5% en volumen de carga modificada muestran valores de tangente de pérdidas inferiores a 0.1, alcanzando valores de constante dieléctrica de 13 a 1 kHz⁴⁰.

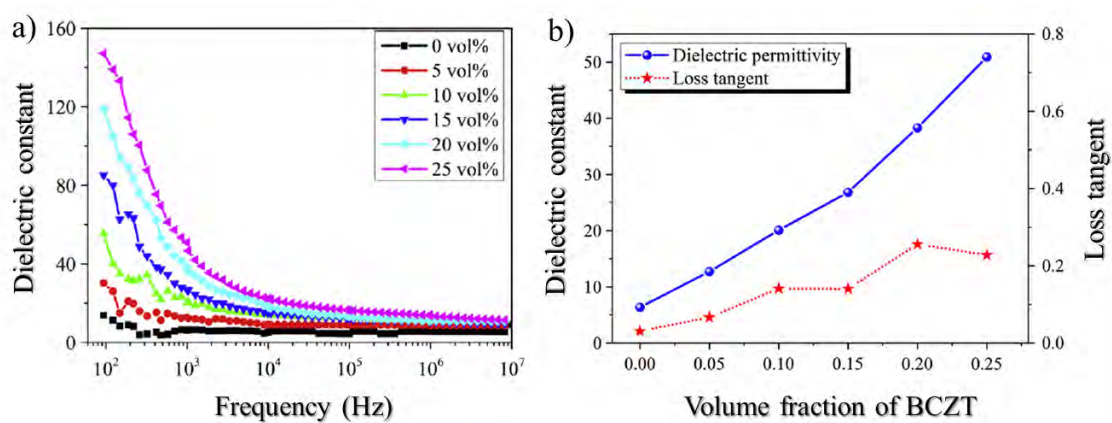


Figura I-35.-a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia de los materiales; b) Efecto del porcentaje de BCZT en las propiedades dieléctricas de los materiales a 1 kHz [con permiso de Elsevier⁴⁰, Copyright © 2015].

Otras cargas susceptibles de presentar una estructura core-shell son las partículas de aluminio, donde se forma una capa superficial no conductora de óxido de aluminio. El aluminio es una carga inorgánica conductora, de bajo coste, y con alta capacidad de auto-pasivación. Estos núcleos metálicos muestran efectos significativos en las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos finales^{41,88}. Paul y colaboradores⁴¹ observaron que la resina reforzada con un 18 % en peso de estas partículas tenía una permitividad de 42 y unas pérdidas dieléctricas de 0.06 a 100 Hz (Figura I-36). Sin embargo, las muestras presentaban una dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia, aumentando a medida que disminuye la frecuencia por debajo de 10 kHz. Esta dependencia se debe a la formación de dipolos por la polarización interfacial que se hace predominante a menores frecuencias. La aplicación de un campo alterno provoca que la orientación de los dipolos se invierta en cada ciclo. A altas frecuencias, las inversiones del campo aplicado son más rápidas, y los dipolos

interfaciales tienen menos tiempo para orientarse en la dirección del campo aplicado. Esto indica un mayor factor de disipación.

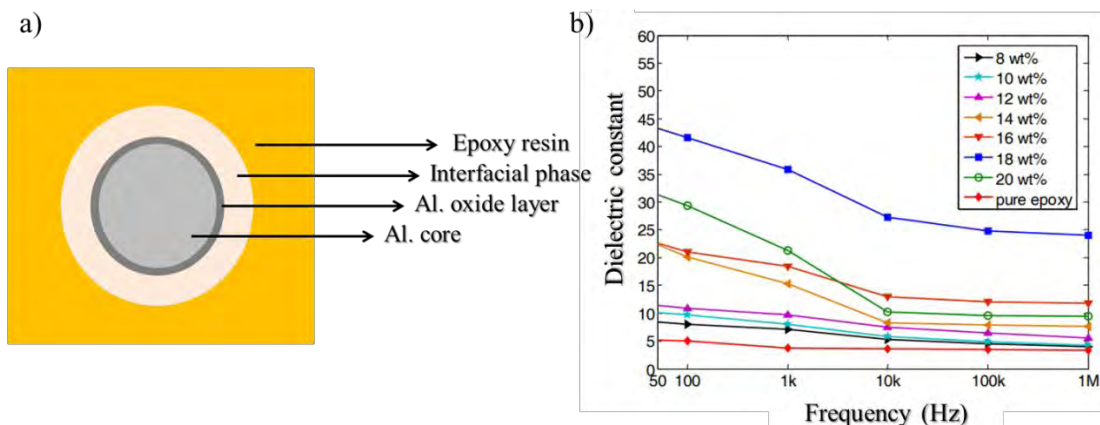


Figura I-36.-a) Esquema de la estructura core-shell para esferas de aluminio; b) Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia a distintas concentraciones [con permiso de *IEEE*⁴¹, Copyright © 2014].

Su y colaboradores^{89,42} evaluaron recubrimientos divinilbenceno (DVB) en nanotubos de carbono (MWCNTs), obtenidos por la polimerización radical del divinilbenceno en la superficie del nanotubo (poli(DVB)@MWCNTs). Los autores variaron el espesor del recubrimiento como medida para controlar las propiedades dieléctricas del material.

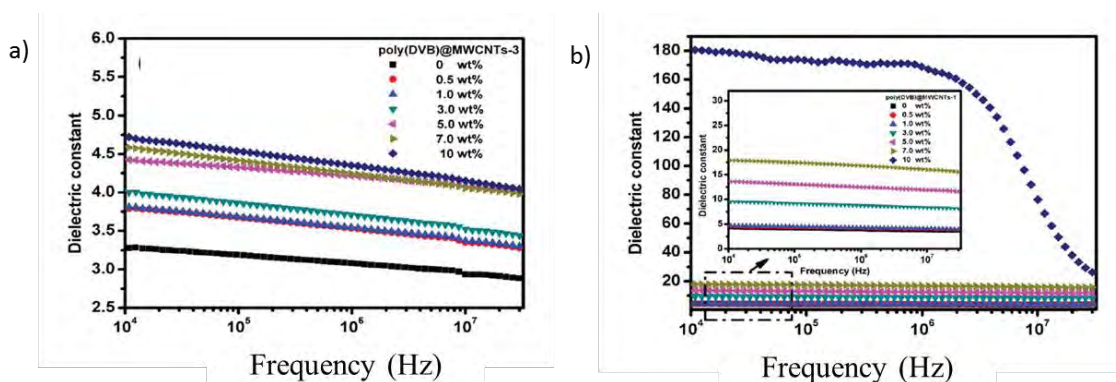


Figura I-37.- Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia de los materiales cargados con poli(DVB)@MWCNTs con espesor de DVB: a) 60 nm y b) 10 nm [con permiso de *Royal Society of Chemistry*⁴², Copyright © 2017]

La Figura I-37 muestra el efecto del espesor del recubrimiento en las propiedades dieléctricas del material compuesto, donde se aprecia que cuanto más fino es el recubrimiento mayor es el aumento en la constante dieléctrica del sistema. Las muestras cargadas con los MWCNTs recubiertos con una capa de 10 nm de DVB muestran un aumento paulatino con la concentración hasta el 7% en peso, alcanzando un valor de aproximadamente 18. Tras esta concentración existe un aumento brusco en la permitividad a bajas frecuencias llegando a 180 con un 10 % en peso debido a un efecto de polarización interfacial. Los autores muestran los valores de conductividad (Figura I-38) apreciándose una dependencia lineal positiva con la frecuencia, característica de los materiales dieléctricos en el rango de frecuencias de 10^3 a 10^7 Hz. Los autores concluyeron que hay una excelente compatibilidad entre el recubrimiento de DVB con la resina epoxi, lo que facilita una dispersión homogénea en la matriz.

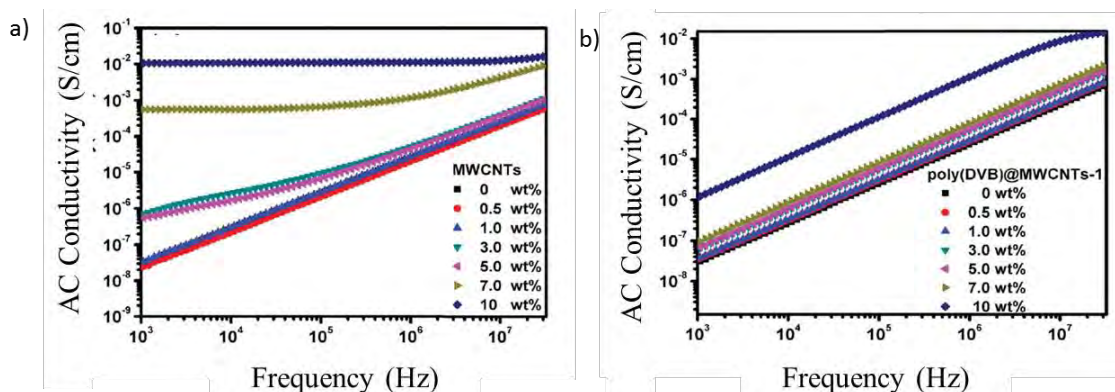


Figura I-38.-Variación de la conductividad con la frecuencia de los materiales cargados con: a) MWCNTs; b) poli(DVB)@MWCNTs con 10 nm de espesor de DVB [con permiso de Royal Society of Chemistry⁴², Copyright © 2017]

Otro recubrimiento utilizado está basado en la copolimerización de divinilbenceno (DVB) y glicidil metacrilato (GMA) sobre la superficie de los nanotubos de carbono⁴³ (Figura I-39). Estas estructuras se incorporaron en la resina mediante un tratamiento de ultrasonidos.

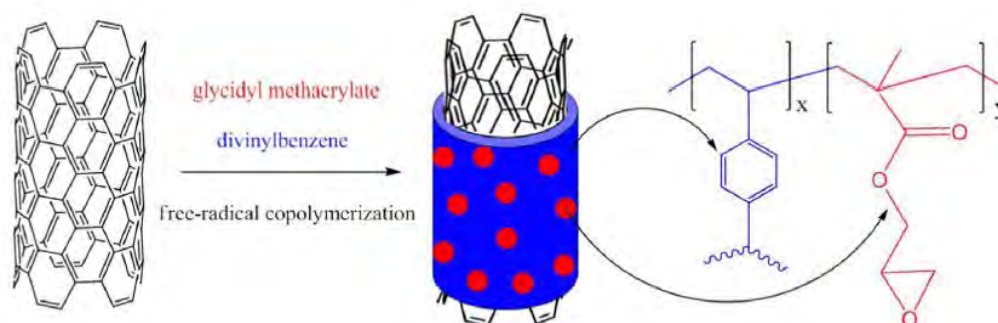


Figura I-39.- Esquema de la estructura DVB-GMA@MWCNTs [con permiso de Elsevier⁴³, Copyright © 2016].

Los materiales con un 20 % en peso de CNTs funcionalizados muestran una constante dieléctrica de 40 estable con la frecuencia. A concentraciones superiores, 30% en peso, la permitividad aumenta drásticamente a bajas frecuencias con el consiguiente aumento de la tangente de pérdidas (Figura I-40). Este método de recubrimiento de MWCNTs permite obtener materiales factibles para su aplicación en almacenamiento de energía.

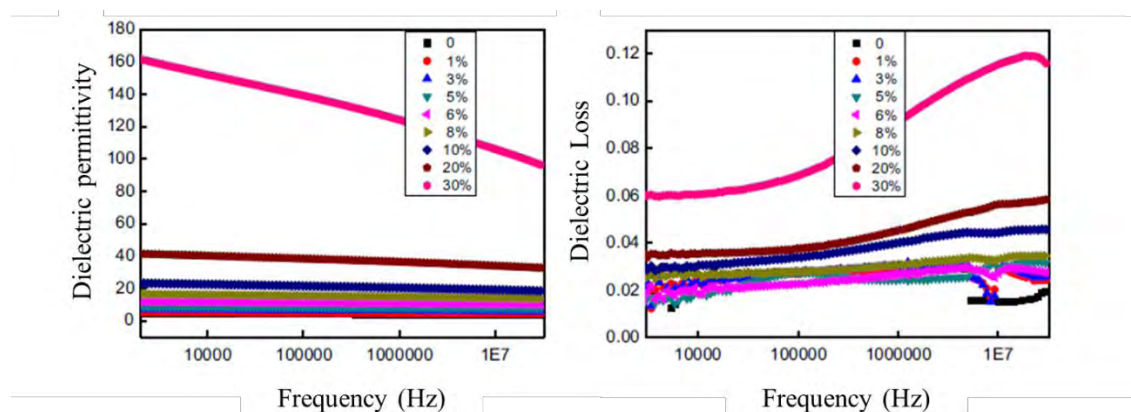


Figura I-40.- Efecto de la funcionalización de los CNTs con DVB-GMA en las propiedades dieléctricas de la resina [con permiso de Elsevier⁴³, Copyright © 2016].

Wang y colaboradores³³ aunaron dos de las estrategias mencionadas, desarrollaron una partícula core-shell con CB recubierto de TiO_2 , a las que denominaron CB@TiO_2 , para crear un compuesto híbrido con partículas de BaTiO_3 funcionalizadas con APTES y un agente de acoplamiento. Los autores observaron que la combinación de un 20 % en volumen de

CB@TiO₂ y un 30 % en volumen de BT daba lugar a un material con una constante dieléctrica de 32.14 a una frecuencia de 1 kHz, mientras las pérdidas dieléctricas se mantenían en valores bajos de 0.016.

Li y colaboradores⁹⁰ recubrieron nanopartículas de BaTiO₃ con poli(ε-caprolactona) (PCL) para su posterior incorporación a la resina epoxi. Las cadenas de PCL se injertan mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) (Figura I-41). Este recubrimiento mejoró la compatibilidad y la adhesión interfacial y, con ello, mejoró la dispersión y la permitividad del sistema llegando a un valor de 14.6 en la constante dieléctrica y un valor de pérdida dieléctrica por debajo de 0.002 a una frecuencia de 10³ Hz con un 14 % en peso de partículas (Figura I-42).

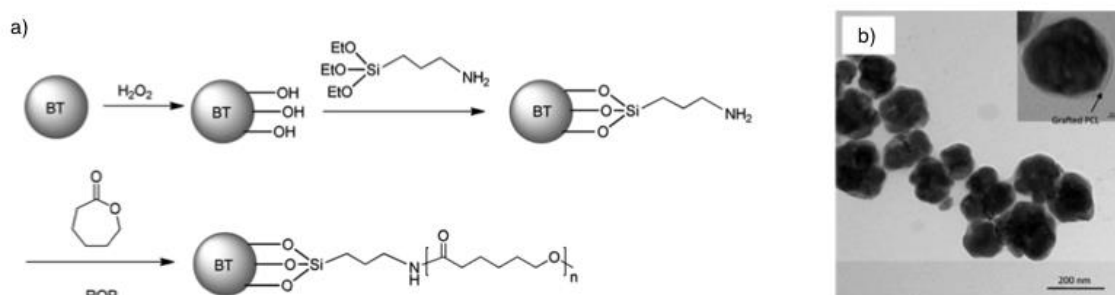


Figura I-41.- a) Esquema del tratamiento superficial y b) imagen de TEM del injerto de PCL en las partículas de BaTiO₃ [con permiso de John Wiley and Sons⁹⁰, Copyright © 2015]

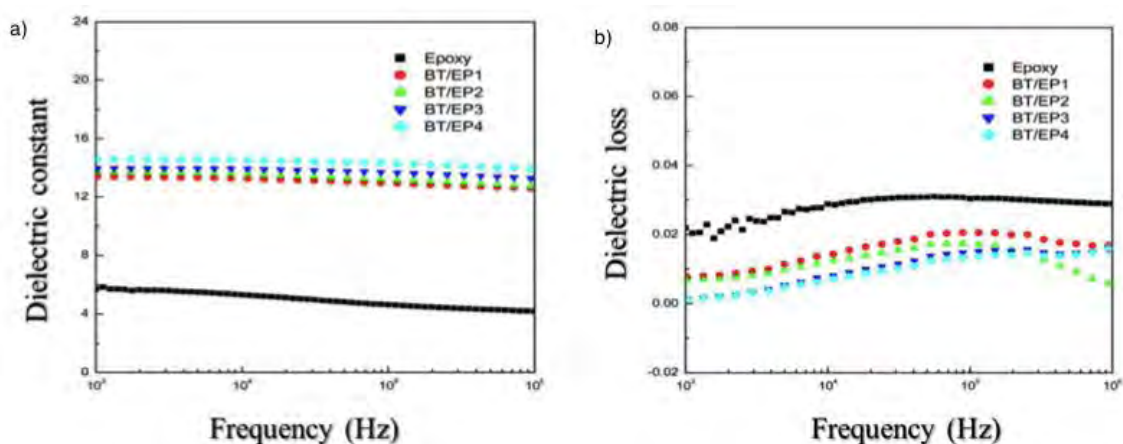


Figura I-42.- Propiedades dieléctricas de los distintos porcentajes de PCL-BaTiO₃ en la resina epoxi [con permiso de John Wiley and Sons⁹⁰, Copyright © 2015]

I.3.1.d. Aplicación de campos externos

La aplicación de un campo externo anterior o durante el protocolo de curado de sistemas epoxi cargados puede inducir la orientación de las cargas en dirección al campo aplicado y así aumentar la permitividad dieléctrica del sistema⁹¹.

La dielectroforesis es el alineamiento de las partículas bajo el efecto de un campo eléctrico aplicado, causado por los efectos de la polarización, sin la necesidad de que las partículas estén cargadas (Figura I-43). Atendiendo a este fenómeno, se obtienen compuestos anisotrópicos con cargas alineadas, en los que el control de la formación de cadenas de partículas influye directamente en las propiedades finales del material compuesto, de tal forma que éstos muestran un aumento en la permitividad en comparación con los sistemas con igual composición y con la carga dispersa al azar^{44, 92}.

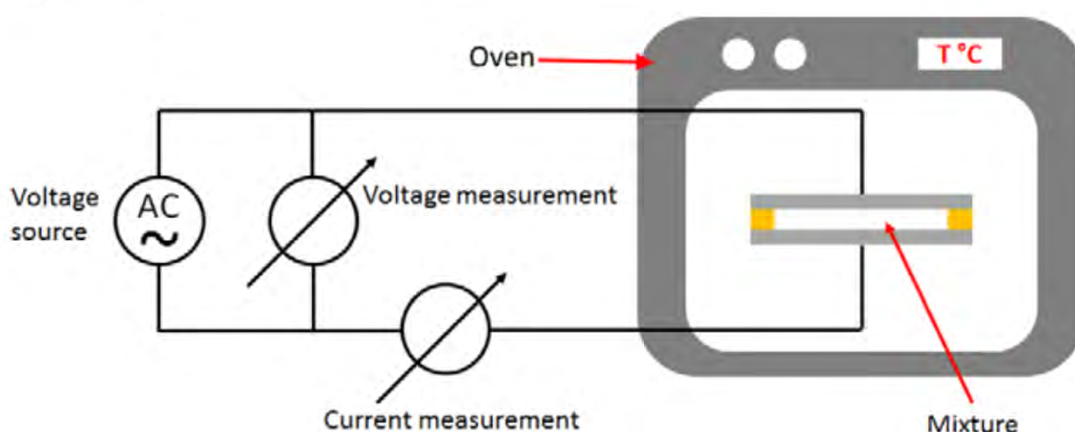


Figura I-43.- Proceso experimental de las medidas dieléctricas durante la aplicación del campo eléctrico [con permiso de Elsevier⁹³, Copyright © 2015].

Belijar y colaboradores⁹³ propusieron una técnica de monitorización para estudiar el efecto de la dielectroforesis en las partículas de BaTiO_3 , basada en la medición de la permitividad dieléctrica. Las concentraciones de BaTiO_3 evaluadas en el experimento variaban de 0.25 % hasta 20 % en volumen y aplicaron un campo AC de 600 V mm^{-1} durante el proceso de curado del material. Además, mediante microscopía óptica (Figura I-44), observaron la formación y crecimiento de cadenas de las partículas de BT estudiando cuatro protocolos de aplicación del campo (Figura I-45.a). El valor más alto de la constante dieléctrica lo obtuvieron al aplicar el campo durante 8 horas, aumentando la temperatura de 30 a 70 °C a las

4 horas, con una mejora del 37% sin apenas variaciones significativas en las pérdidas por encima de 10 Hz. A bajas frecuencias (<10 Hz) observaron un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas debido al efecto del alineamiento (Figura I-45.b).

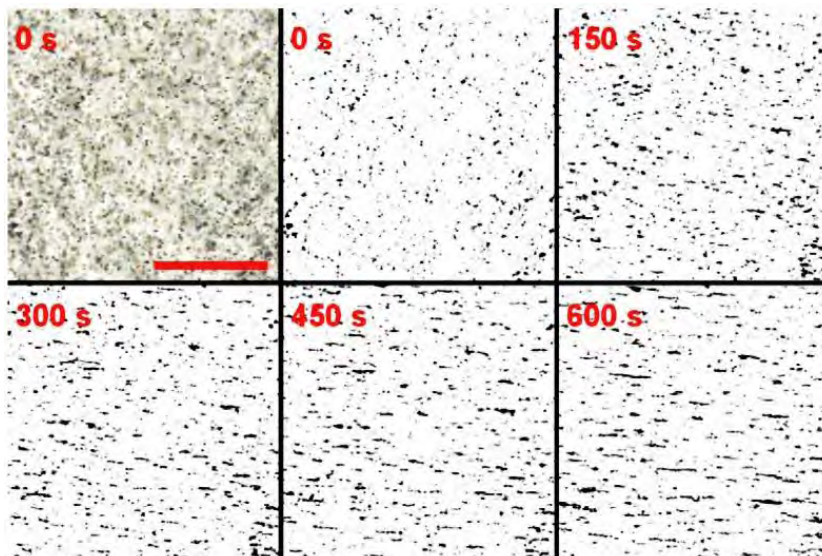


Figura I-44.- Imágenes de microscopía óptica del proceso de alineamiento a 600 V mm^{-1} , 1 kHz previo al curado de la muestra a un 0.25 % en volumen de BT. La imagen superior izquierda corresponde al estado inicial sin campo. La escala es de $100 \mu\text{m}$ [con permiso de Elsevier⁹³, Copyright © 2015].

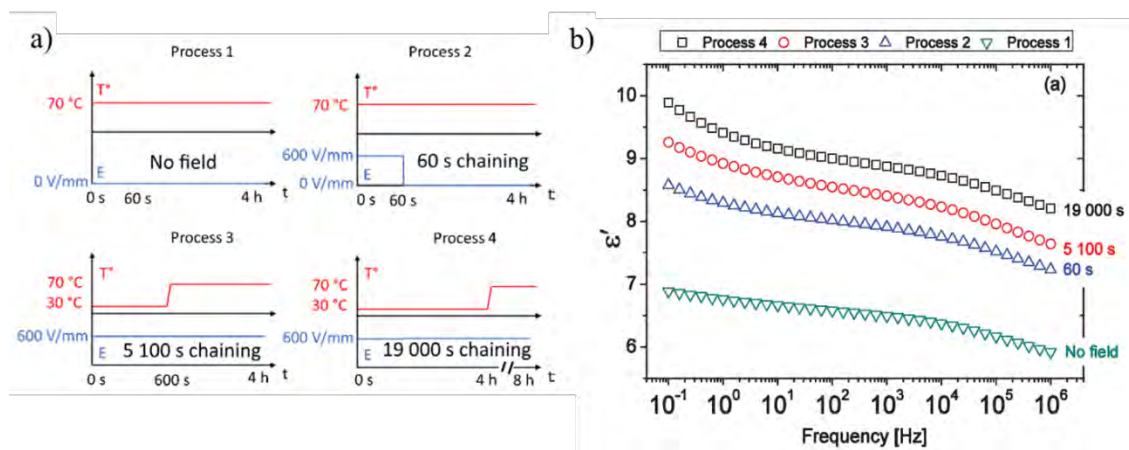


Figura I-45.- a) Protocolos de curado con aplicación de campo eléctrico. b) Efecto de los protocolos de curado en la constante dieléctrica de un compuesto epoxi-BT, al 10 % en volumen. [con permiso de Elsevier⁹³, Copyright © 2015].

Esta estrategia de orientación de las cargas mediante la aplicación de un campo eléctrico se ha empleado también con negro de carbono⁹⁴⁻⁹⁵, nanotubos de carbono⁹⁶⁻⁹⁸ o materiales grafénicos^{91, 99-101}. Sin embargo, y aunque da lugar a la alineación de las cargas en el sentido del campo aplicado mejorando sus constantes dieléctricas en esa dirección, los límites de percolación de los materiales obtenidos disminuyen de forma drástica creándose sistemas conductores.

Chang y colaboradores¹⁰² y posteriormente Liu y colaboradores¹⁰³ desarrollaron y analizaron sistemas de CNTs y resina epoxi mediante un tratamiento de curado por microondas a distintas concentraciones, comparándolos con sistemas curados térmicamente a igual concentración. Los autores demostraron que los materiales compuestos preparados mediante la aplicación de radiación de microondas tenían una constante dieléctrica mayor y concentraciones de percolación menores que los materiales tratados térmicamente (Figura I-46). Concluyeron que el proceso de curado afecta directamente en la dispersión y a la morfología de los materiales, donde la orientación de la carga en la matriz sigue la dirección del campo en contraste con la orientación aleatoria durante el curado térmico (Figura I-47). Además, al aplicar el campo electromagnético, los materiales exhibieron propiedades dieléctricas anisotrópicas según la dirección de aplicación X, Y o Z (Figura I-48), donde las concentraciones de percolación son 0.29, 0.29, y 0.27 % en peso de carga, respectivamente. En cambio, los materiales sin aplicar el campo presentaron una sola concentración de percolación a 0.39 % en peso. En cuanto a la constante dieléctrica para una concentración de 0.25 % en peso y en la dirección Z, los sistemas curados por radiación de microondas alcanzan un valor de 673, aproximadamente 21 veces mayor que para los curados térmicamente¹⁰³.

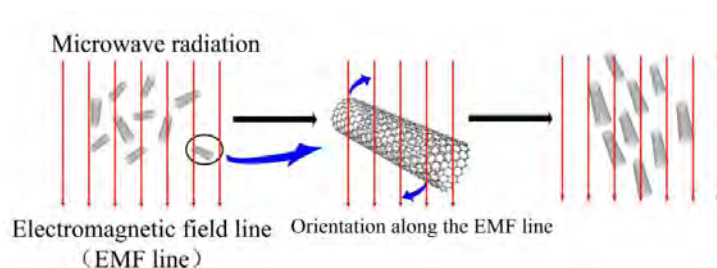


Figura I-46.- Esquema del mecanismo de orientación inducida en los MWCNTs al aplicar radiación de microondas [con permiso de *American Chemical Society*¹⁰³, Copyright © 2016].

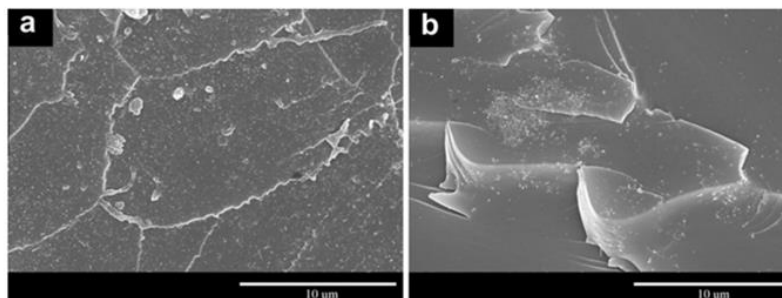


Figura I-47.- Imágenes de SEM de la superficie de fractura de materiales compuestos con un 0.1 % en volumen de CNTs curados con: a) radiación microondas, y b) temperatura. La radiación microondas se aplica perpendicular a la fractura [con permiso de Elsevier¹⁰², Copyright © 2012].

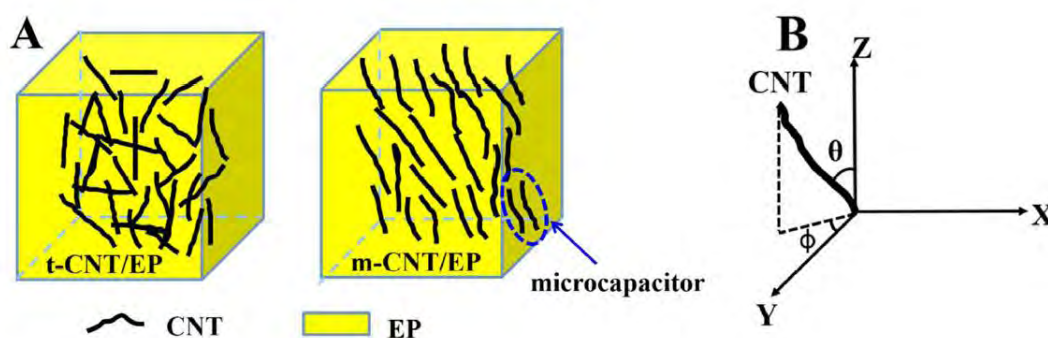


Figura I-48.- Distribución espacial de CNTs en los sistemas curados con un tratamiento térmico y de microondas, t-CNT/EP y m-CNT/EP respectivamente [con permiso de American Chemical Society¹⁰³, Copyright © 2016].

Finalmente, Yousefi y colaboradores¹⁰⁴ estudiaron la influencia del campo magnético en sistemas de resina epoxi con óxido de grafeno reducido (rGO), observando una baja concentración de percolación del 0.12 % en volumen que lo atribuyen al alineamiento de las láminas del rGO.

I.3.2. Mezclas poliméricas

Otros estudios han explorado una estrategia de mezclas poliméricas, donde termoplásticos o elastómeros se añaden a sistemas de resina epoxi para desarrollar materiales con alta permitividad y con propiedades aislantes. La incorporación de termoplásticos, como el

poliestireno (PS), o polímeros conductores, como la polianilina (PANI)¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ o el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)¹⁰⁸⁻¹⁰⁹, aumentan la constante dieléctrica de la resina¹¹⁰. La polianilina (PANI) y derivados de la misma están siendo considerados en las aplicaciones electrónicas debido a su alto rendimiento de polimerización, conductividad eléctrica controlable, buena estabilidad ambiental y coste relativamente bajo^{105-107, 111-112}. Lu y colaboradores¹⁰⁷ prepararon compuestos de PANI y resina epoxi con diferentes contenidos, sintetizando PANI mediante polimerización *in situ* de sal de anilina protonada con ácido camforsulfónico dentro de la matriz de resina epoxi (Figura I-49). Los resultados mostraron que las constantes dieléctricas aumentan significativamente a medida que se aumenta la cantidad de PANI en el material compuesto. Sin embargo, este material presentaba unas altas pérdidas dieléctricas debidas a la polarización interfacial atribuida a las sales conductoras dentro del material.

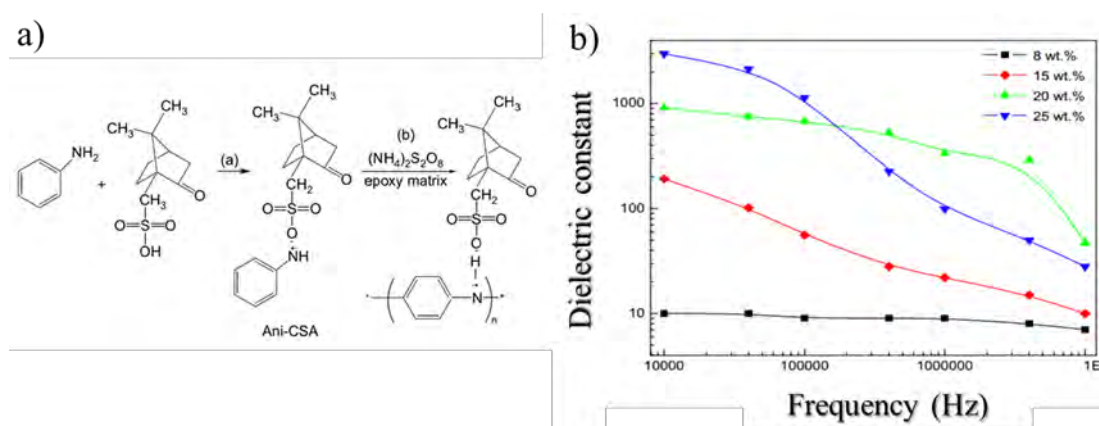


Figura I-49.- a) Polimerización *in situ* de PANI; b) Constante dieléctrica en función de la frecuencia para distintas cantidades de PANI [con permiso de Elsevier¹⁰⁷, Copyright © 2007].

El polifluoruro de vinilideno (PVDF) es un polímero polar con una permitividad de ~ 10 , y la mezcla del mismo con una resina epoxi mejora la constante dieléctrica de la misma. La Figura I-50 muestra las propiedades dieléctricas para distintos porcentajes de mezcla de PVDF y resina epoxi¹¹³. Al incrementar la cantidad de PVDF, la constante dieléctrica aumenta llegando a una mejora del 40 %, con respecto a la resina pura, con el 50 % en volumen de PVDF a 1 kHz. Sin embargo, las pérdidas dieléctricas aumentan de forma considerable, sobre todo a frecuencias altas (10 MHz). Este comportamiento se debe a la relajación β del PVDF. Para reducir este aumento en las pérdidas, los autores incorporaron estructuras 3D-BaTiO₃ en

las mezclas epoxi-PVDF (Figura I-50). Para ello, seleccionaron la muestra con un 30 % en volumen de PVDF en la resina epoxi¹¹³ y así evitar posibles problemas de viscosidad y fluencia a la hora de incorporar las estructuras 3D. A esta mezcla incorporaron hasta un 31 % en volumen de 3D-BaTiO₃ obteniendo un valor de la constante dieléctrica de 292, con unas pérdidas dieléctricas de 0.10 para 1 kHz en comparación con el 200 obtenido con el sistema epoxi/3D-BaTiO₃²⁰.

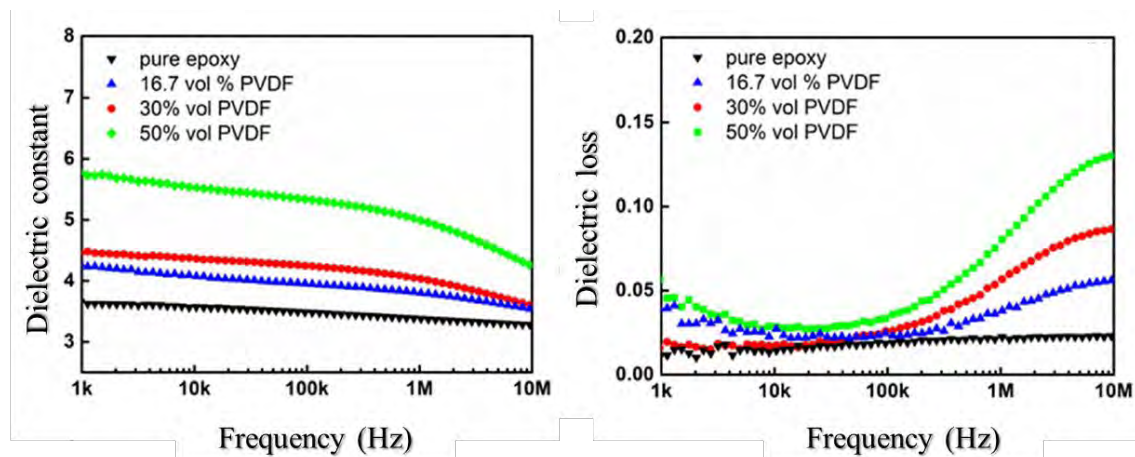


Figura I-50.- Comportamiento dieléctrico de las mezclas epoxi-PVDF en función de la frecuencia [con permiso de Elsevier¹¹³, Copyright © 2018].

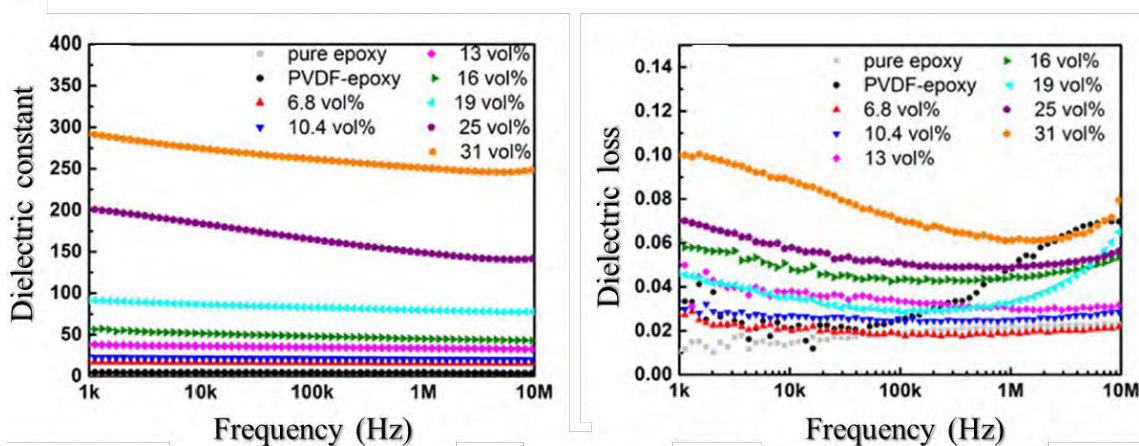


Figura I-51.- Comportamiento dieléctrico del compuesto epoxi/3D-BT/PVDF en función de la frecuencia [con permiso de Elsevier¹¹³, Copyright © 2018].

I.4. Conclusiones

Se han revisado los conceptos teóricos básicos relacionados con las propiedades dieléctricas, así como las distintas estrategias que se han desarrollado para aumentar la constante dieléctrica de resinas epoxi. La estrategia más empleada ha sido el desarrollo de materiales compuestos con cargas de una alta permitividad o cargas conductoras. Los valores de la constante dieléctrica y de pérdidas dieléctricas del material compuesto desarrollado dependen del tipo de carga y de su concentración. En general, las concentraciones con cargas conductoras son relativamente bajas, por debajo del límite de percolación para evitar la conductividad eléctrica, pero pueden presentar una fuerte dependencia con la frecuencia y valores altos de pérdidas dieléctricas. En cambio, las cargas cerámicas permiten obtener materiales con una constante dieléctrica independiente de la frecuencia y con un valor bajo de la pérdida dieléctrica, pero los aumentos en la permitividad son menos significativos y se necesitan concentraciones más altas, lo que puede dificultar su procesabilidad.

I.5. Bibliografía

1. Mohan, P., A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2013**, 52 (2), 107-125.
2. Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 29, 1-11.
3. Aronhime, M. T.; Gillham, J. K. En *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; 83-113.
4. Williams, C.; Summerscales, J.; Grove, S., Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1996**, 27 (7), 517-524.
5. Wool, R.; Sun, X. S., *Bio-based polymers and composites*. Elsevier: 2011.
6. Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A., Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws. *The Journal of Chemical Physics* **2015**; 142, 194703-194722.
7. Lewis, T., Interfaces: nanometric dielectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38 (2), 202-212.

8. Badr, A. M.; Elshaikh, H. A.; Ashraf, I. M., Impacts of temperature and frequency on the dielectric properties for insight into the nature of the charge transports in the Ti_2S layered single crystals. *Journal of Modern Physics* **2011**, 2 (01), 12-25.
9. Raihan, R.; Reifsnider, K.; Cacuci, D.; Liu, Q., Dielectric signatures and interpretive analysis for changes of state in composite materials. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **2015**, 95 (10), 1037-1045.
10. Senturia, S. D.; Sheppard, N. F. En *Dielectric analysis of thermoset cure*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; 1-47.
11. Garden, L.; Hayward, D.; Pethrick, R., Dielectric non-destructive testing approach to cure monitoring of adhesives and composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* **2007**, 221 (4), 521-533.
12. Cheng, D. K., *Fundamentos de electromagnetismo para ingeniería*. Pearson Educación: 1998.
13. Singha, S.; Thomas, M. J., Dielectric properties of epoxy nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2008**, 15 (1).
14. Barber, P.; Balasubramanian, S.; Anguchamy, Y.; Gong, S.; Wibowo, A.; Gao, H.; Ploehn, H. J.; Zur Loye, H.-C., Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage. *Materials* **2009**, 2 (4), 1697-1733.
15. Krishnamoorti, R., Strategies for dispersing nanoparticles in polymers. *MRS Bulletin* **2007**, 32 (4), 341-347.
16. Yang, W.; Yu, S.; Luo, S.; Sun, R.; Liao, W.-H.; Wong, C.-P., A systematic study on electrical properties of the BaTiO_3 -epoxy composite with different sized BaTiO_3 as fillers. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 620, 315-323.
17. Kim, D. S.; Baek, C.; Ma, H. J.; Kim, D. K., Enhanced dielectric permittivity of BaTiO_3 /epoxy resin composites by particle alignment. *Ceramics International* **2016**, 42 (6), 7141-7147.
18. Lévêque, L.; Diaham, S.; Valdez-Nava, Z.; Laudebat, L.; Lebey, T. En *Effects of filler content on dielectric properties of epoxy/ SrTiO_3 and epoxy/ BaTiO_3 composites*, Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2015 IEEE Conference on, IEEE: 2015; 701-704.
19. Kuo, D.-H.; Chang, C.-C.; Su, T.-Y.; Wang, W.-K.; Lin, B.-Y., Dielectric properties of three ceramic/epoxy composites. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 85 (1), 201-206.
20. Luo, S.; Shen, Y.; Yu, S.; Wan, Y.; Liao, W.-H.; Sun, R.; Wong, C.-P., Construction of a 3D- BaTiO_3 network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites. *Energy & Environmental Science* **2017**, 10 (1), 137-144.

21. Dandan Satia, M. S.; Jaafar, M.; J. Julie, M., Properties of calcium copper titanate and barium titanate filled epoxy composites for electronic applications: effect of filler loading and hybrid fillers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, 25, 4923-4932.
22. Saidina, D.; Norshamira, A.; Mariatti, M., Dielectric and thermal properties of CCTO/epoxy composites for embedded capacitor applications: mixing and fabrication methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, 26 (10), 8118-8129.
23. Ramajo, L. A.; Ramírez, M. A.; Bueno, P. R.; Reboredo, M. M.; Castro, M. S., Dielectric behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -epoxy composites. *Materials Research* **2008**, 11, 85-88.
24. Achour, M.; Brosseau, C.; Carmona, F., Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials. *Journal of Applied Physics* **2008**, 103 (9), 094103.
25. Xie, Y. C.; Yu, D. M.; Min, C.; Guo, X. S.; Wan, W. T.; Zhang, J.; Liang, H. L., Expanded graphite-epoxy composites with high dielectric constant. *Journal of applied polymer science* **2009**, 112 (6), 3613-3619.
26. Trihotri, M.; Dwivedi, U.; Malik, M.; Khan, F. H.; Qureshi, M., Study of low weight percentage filler on dielectric properties of MCWNT-epoxy nanocomposites. *Journal of Advanced Dielectrics* **2016**, 6 (03), 1650024.
27. Anwar, Z.; Kausar, A.; Rafique, I.; Muhammad, B., Advances in epoxy/graphene nanoplatelet composite with enhanced physical properties: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2016**, 55 (6), 643-662.
28. Ramajo, L.; Castro, M.; Reboredo, M., Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio. *Revista Matéria* **2008**, 13 (2), 405-411.
29. Saidina, D.; Mariatti, M.; Julie, M., Dielectric properties and thermal properties of calcium copper titanate and barium titanate hybrid fillers filled epoxy thin film composites for electronic packaging applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, 26 (8), 6245-6251.
30. Ramajo, L.; Reboredo, M.; Castro, M., Comportamiento dieléctrico de compuestos epoxi/aluminio/ BaTiO_3 . *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2009**, 48 (3), 147-152.
31. Phan, T. T. M.; Chu, N. C.; Luu, V. B.; Xuan, H. N.; Martin, I.; Carriere, P., The role of epoxy matrix occlusions within BaTiO_3 nanoparticles on the dielectric properties of functionalized BaTiO_3 /epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 90, 528-535.
32. Phan, T. T. M.; Chu, N. C.; Luu, V. B.; Xuan, H. N.; Pham, D. T.; Martin, I.; Carrière, P., Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO_3 nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/ BaTiO_3 nanocomposites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2016**, 1 (1), 90-97.
33. Wang, X.; Li, Z., Dielectric properties of $\text{CB@TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ /epoxy composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, 28 (8), 6071-6078.

34. Dang, Z.-M.; Yu, Y.-F.; Xu, H.-P.; Bai, J., Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/epoxy resin composites. *Composites Science and Technology* **2008**, 68 (1), 171-177.
35. Iijima, M.; Sato, N.; Wuled Lenggoro, I.; Kamiya, H., Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 352 (1), 88-93.
36. Lai, M.; Yu, S.; Sun, R., Ceramic/polymer composites with enhanced permittivity and low dielectric loss through grafting modification of polymer matrix by polyethylene glycol. *Materials Letters* **2014**, 122, 45-48.
37. Lai, M.; Yu, S.; Sun, R.; Zeng, X.; Luo, S.; Wong, C.-P., Effects and mechanism of graft modification on the dielectric performance of polymer–matrix composites. *Composites Science and Technology* **2013**, 89, 127-133.
38. Wang, F.; Wang, J.-W.; Li, S.-q.; Xiao, J., Dielectric properties of epoxy composites with modified multiwalled carbon nanotubes. *Polymer Bulletin* **2009**, 63 (1), 101-110.
39. Wan, Y.-J.; Yang, W.-H.; Yu, S.-H.; Sun, R.; Wong, C.-P.; Liao, W.-H., Covalent polymer functionalization of graphene for improved dielectric properties and thermal stability of epoxy composites. *Composites Science and Technology* **2016**, 122, 27-35.
40. Luo, B.; Wang, X.; Zhao, Q.; Li, L., Synthesis, characterization and dielectric properties of surface functionalized ferroelectric ceramic/epoxy resin composites with high dielectric permittivity. *Composites Science and Technology* **2015**, 112, 1-7.
41. Paul, S.; Sindhu, T., Synthesis and characterization of epoxy-aluminum nanocomposites for energy storage applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2014**, 21 (5), 2164-2171.
42. Su, Y.; Ren, Y.; Chen, G.-X.; Li, Q., Fabrication of high-k epoxy composites with low dielectric loss based on polymer shell-coated multiwalled carbon nanotubes. *RSC Advances* **2016**, 6 (59), 53867-53872.
43. Tang, H.; Chen, G.-X.; Li, Q., Epoxy-based high-k composites with low dielectric loss caused by reactive core-shell-structured carbon nanotube hybrids. *Materials Letters* **2016**, 184, 143-147.
44. Khanbareh, H.; Van der Zwaag, S.; Groen, W., Effect of dielectrophoretic structuring on piezoelectric and pyroelectric properties of lead titanate-epoxy composites. *Smart Materials and Structures* **2014**, 23 (10), 105030.
45. Zhang, L.; Cheng, Z.-Y., Development of polymer-based 0–3 composites with high dielectric constant. *Journal of Advanced Dielectrics* **2011**, 1 (04), 389-406.
46. Wen, F.; Xu, Z.; Xia, W.; Wei, X.; Zhang, Z., High energy density nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) and barium titanate. *Polymer Engineering & Science* **2013**, 53 (4), 897-904.

47. Zhi-Min, D.; Tao, Z.; Sheng-Hong, Y.; Jin-Kai, Y.; Jun-Wei, Z.; Hong-Tao, S.; Jian-Ying, L.; Qiang, C.; Wan-Tai, Y.; Jinbo, B., Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity. *Advanced Materials* **2009**, *21* (20), 2077-2082.
48. Song, Y.; Shen, Y.; Liu, H.; Lin, Y.; Li, M.; Nan, C.-W., Enhanced dielectric and ferroelectric properties induced by dopamine-modified BaTiO₃ nanofibers in flexible poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (16), 8063-8068.
49. Rao, Y.; Ogitali, S.; Kohl, P.; Wong, C. En *High dielectric constant polymer-ceramic composite for embedded capacitor application*, Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2000. Proceedings. International Symposium on, IEEE: 2000; 32-37.
50. Cheng, K.-C.; Lin, C.-M.; Wang, S.-F.; Lin, S.-T.; Yang, C.-F., Dielectric properties of epoxy resin-barium titanate composites at high frequency. *Materials Letters* **2007**, *61* (3), 757-760.
51. Yang, W.; Yu, S.; Sun, R.; Du, R., Nano-and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites. *Acta Materialia* **2011**, *59* (14), 5593-5602.
52. Yang, W.; Yu, S.; Sun, R.; Du, R., Effects of BaTiO₃ and FeAlSi as fillers on the magnetic, dielectric and microwave absorption characteristics of the epoxy-based composites. *Ceramics International* **2012**, *38* (5), 3553-3562.
53. Ramajo, L.; Reboredo, M.; Castro, M., Propiedades Dieléctricas de Materiales Compuestos de BaTiO₃ en una Matriz Polimérica. *Revista Materia* **2004**, *9* (2), 125-137.
54. Kuo, D.-H.; Chang, C.-C.; Su, T.-Y.; Wang, W.-K.; Lin, B.-Y., Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃/epoxy composites. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21* (9), 1171-1177.
55. Kinoshita, K.; Yamaji, A., Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics* **1976**, *47* (1), 371-373.
56. Caballero, A.; Fernández, J.; Duran, P.; Moure, C., Titanato de bario cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1994**, *33* (1), 5-21.
57. Hyun, J.-G.; Cho, S.-D.; Paik, K.-W., A study on the temperature dependence of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films. *Journal of Electronic Materials* **2005**, *34* (9), 1264-1269.
58. Kwei, G.; Lawson, A.; Billinge, S.; Cheong, S., Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (10), 2368-2377.
59. Fernández, C.; Rivera, E.; Rodríguez-Páez, J., Caracterización eléctrica y microestructural de cerámicas densificadas de BaTiO₃ obtenido por pechini. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2010**, *49* (6), 399-404.

60. Subramanian, M. A.; Li, D.; Duan, N.; Reisner, B. A.; Sleight, A. W., High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *151* (2), 323-325.
61. Ahmadipour, M.; Ain, M. F.; Ahmad, Z. A., A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. *Nano-Micro Letters* **2016**, *8* (4), 291-311.
62. Shi, H.; Gao, N.; Jin, H.; Chen, B.; Zhang, G. En *Preparation and dielectric properties of Epoxy/Silica Nanocomposites*, Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International, IEEE: 2010; 999-1000.
63. Li, H.; Wang, C.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Wang, H.; Peng, Z. En *Influence of grafting modification on dielectric properties of epoxy-grafted SiO_2 /Epoxy composites*, High Voltage Engineering and Application (ICHVE), 2016 IEEE International Conference on, IEEE: 2016; 1-4.
64. Guo, N.; Zhang, J.; Liu, L.; Zhang, T.; Zhang, X. En *Effect of interface polarization on dielectric properties in nanocomposite compounded with epoxy and montmorillonite*, Solid Dielectrics (ICSD), 2013 IEEE International Conference on, IEEE: 2013; 840-842.
65. Tomer, V.; Polizos, G.; Manias, E.; Randall, C., Epoxy-based nanocomposites for electrical energy storage. I: Effects of montmorillonite and barium titanate nanofillers. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108* (7), 074116-074131.
66. Garcia, C.; Fittipaldi, M.; Grace, L. R. En *Effect of nanoclay reinforcement on the X-band dielectric properties of epoxy resins for use in radome applications*, AIP Conference Proceedings, AIP Publishing: 2015; 070015.
67. Stauffer, D.; Aharony, A., *Introduction to percolation theory*. CRC press: 1994.
68. Münstedt, H.; Starý, Z., Is electrical percolation in carbon-filled polymers reflected by rheological properties. *Polymer* **2016**, *98*, 51-60.
69. Hashemi, R.; Weng, G. J., A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. *Carbon* **2016**, *96*, 474-490.
70. Moisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H., Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology* **2006**, *66* (10), 1285-1288.
71. Prolongo, S.; Moriche, R.; Del Rosario, G.; Jiménez-Suárez, A.; Prolongo, M.; Ureña, A., Joule effect self-heating of epoxy composites reinforced with graphitic nanofillers. *Journal of Polymer Research* **2016**, *23* (9), 189-196.
72. Wu, C.; Huang, X.; Wu, X.; Xie, L.; Yang, K.; Jiang, P., Graphene oxide-encapsulated carbon nanotube hybrids for high dielectric performance nanocomposites with enhanced energy storage density. *Nanoscale* **2013**, *5* (9), 3847-3855.

73. Trihotri, M.; Dwivedi, U.; Khan, F. H.; Malik, M.; Qureshi, M., Effect of curing on activation energy and dielectric properties of carbon black-epoxy composites at different temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, *421*, 1-13.
74. Min, C.; Yu, D.; Cao, J.; Wang, G.; Feng, L., A graphite nanoplatelet/epoxy composite with high dielectric constant and high thermal conductivity. *Carbon* **2013**, *55*, 116-125.
75. Macutkevicius, J.; Kuzhir, P.; Paddubskaya, A.; Maksimenko, S.; Banyas, J.; Celzard, A.; Fierro, V.; Stefanutti, E.; Cataldo, A.; Micciulla, F., Epoxy resin/carbon black composites below the percolation threshold. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2013**, *13* (8), 5434-5439.
76. El-Tantawy, F.; Kamada, K.; Ohnabe, H., In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin-carbon black composites for electrical heater applications. *Materials Letters* **2002**, *56* (1-2), 112-126.
77. Martin-Gallego, M.; Yuste-Sanchez, V.; Sanchez-Hidalgo, R.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A., Epoxy Nanocomposites Filled with Carbon Nanoparticles. *The Chemical Record* **2018**, *18* (7-8), 928-939.
78. Hollertz, R.; Chatterjee, S.; Gutmann, H.; Geiger, T.; Nüesch, F.; Chu, B., Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes. *Nanotechnology* **2011**, *22* (12), 125702-125712.
79. Zhou, W.; Yu, D., Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *118* (6), 3156-3166.
80. Gao, X.; Yang, W.; Li, Y.; Lai, M.; Yu, S.; Gong, X.; Sun, R., BaTiO₃/Graphite Oxide-Epoxy Resin Composites with Enhanced Permittivity and Suppressed Dielectric Loss. *Journal of Advanced Physics* **2015**, *4* (4), 344-350.
81. Lee, S.; Jang, J. M.; Lee, W. S.; Paik, K.-W. En *Reliability enhancement of embedded capacitors in printed circuit boards using B-stage epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs)*, Electronic Components and Technology Conference, 2009. ECTC 2009. 59th, IEEE: 2009; 771-776.
82. Wan, Y.-J.; Tang, L.-C.; Yan, D.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Composites Science and Technology* **2013**, *82*, 60-68.
83. Siddabattuni, S.; Schuman, T. P.; Dogan, F., Improved polymer nanocomposite dielectric breakdown performance through barium titanate to epoxy interface control. *Materials Science and Engineering: B* **2011**, *176* (18), 1422-1429.
84. Chaimberg, M.; Cohen, Y., Note on the silylation of inorganic oxide supports. *J Colloid Interface Sci* **1990**, *134* (2), 576-579.
85. Iijima, M.; Tsukada, M.; Kamiya, H., Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension. *J Colloid Interface Sci* **2007**, *305* (2), 315-323.

86. Lai, M.; Yu, S.; Yang, W.; Sun, R. En *Preparation and evaluation of embedded capacitors with high permittivity BT/ER composites by graft modified method*, Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2014 15th International Conference on, IEEE: 2014; pp 388-390.
87. Rao, Y.; Ogitani, S.; Kohl, P.; Wong, C., Novel polymer–ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83* (5), 1084-1090.
88. Xu, J.; Moon, K.-S.; Tison, C.; Wong, C., A novel aluminum-filled composite dielectric for embedded passive applications. *IEEE transactions on advanced packaging* **2006**, *29* (2), 295-306.
89. Su, Y.; Ren, Y.; Chen, G.-X.; Li, Q., Synthesis of high-k and low dielectric loss polymeric composites from crosslinked divinylbenzene coated carbon nanotubes. *Polymer* **2016**, *100*, 179-187.
90. Li, L.; Zheng, S., Enhancement of dielectric constants of epoxy thermosets via a fine dispersion of barium titanate nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (16), 43322-43332.
91. Wu, S.; Ladani, R. B.; Zhang, J.; Bafekrpour, E.; Ghorbani, K.; Mouritz, A. P.; Kinloch, A. J.; Wang, C. H., Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* **2015**, *94*, 607-618.
92. Tomer, V.; Randall, C.; Polizos, G.; Kostelnick, J.; Manias, E., High-and low-field dielectric characteristics of dielectrophoretically aligned ceramic/polymer nanocomposites. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103* (3), 034115-034123.
93. Belijar, G.; Diaham, S.; Valdez-Nava, Z.; Lebey, T., Online optical and dielectric monitoring of anisotropic epoxy/BaTiO₃ composite formation tailored by dielectrophoresis. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2015**, *49* (4), 045501.
94. Schwarz, M.-K.; Bauhofer, W.; Schulte, K., Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer* **2002**, *43* (10), 3079-3082.
95. Prasse, T.; Flandin, L.; Schulte, K.; Bauhofer, W., In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin. *Applied Physics Letters* **1998**, *72* (22), 2903-2905.
96. Martin, C.; Sandler, J.; Windle, A.; Schwarz, M.-K.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Shaffer, M., Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer* **2005**, *46* (3), 877-886.
97. Arguin, M.; Sirois, F.; Therriault, D., Electric field induced alignment of multiwalled carbon nanotubes in polymers and multiscale composites. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science* **2015**, *1* (1), 16-25.
98. Yakovenko, O.; Matzui, L.; Vovchenko, L.; Zhuravkov, A., Development of carbon nanotube–polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. *Physica Status Solidi (a)* **2014**, *211* (12), 2718-2722.

99. Prasse, T.; Cavaille, J.-Y.; Bauhofer, W., Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment. *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (13), 1835-1841.
100. Ladani, R. B.; Wu, S.; Kinloch, A. J.; Ghorbani, K.; Zhang, J.; Mouritz, A. P.; Wang, C. H., Multifunctional properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon. *Materials & Design* **2016**, 94, 554-564.
101. Poutrel, Q.-A.; Wang, Z.; Wang, D.; Soutis, C.; Gresil, M., Effect of pre and Post-Dispersion on Electro-Thermo-Mechanical Properties of a Graphene Enhanced Epoxy. *Applied Composite Materials* **2016**, 24 (2), 313-336.
102. Chang, J.; Liang, G.; Gu, A.; Cai, S.; Yuan, L., The production of carbon nanotube/epoxy composites with a very high dielectric constant and low dielectric loss by microwave curing. *Carbon* **2012**, 50 (2), 689-698.
103. Liu, C.; Zheng, L.; Yuan, L.; Guan, Q.; Gu, A.; Liang, G., Origin of Increasing Dielectric Constant at Lower Percolation Threshold through Controlling Spatial Distribution of Carbon Nanotubes in Epoxy Resin with Microwave-Assisted Thermal Curing Technique. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (50), 28875-28885.
104. Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J. K., Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Materials* **2014**, 26 (31), 5480-5487.
105. Guo, J.; Long, J.; Ding, D.; Wang, Q.; Shan, Y.; Umar, A.; Zhang, X.; Weeks, B. L.; Wei, S.; Guo, Z., Significantly enhanced mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites reinforced with low loading of polyaniline nanoparticles. *RSC Advances* **2016**, 6 (25), 21187-21192.
106. Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34 (8), 783-810.
107. Lu, J.; Moon, K.-S.; Kim, B.-K.; Wong, C., High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. *Polymer* **2007**, 48 (6), 1510-1516.
108. Hou, J.; Zhu, G.; Xu, J. K.; Wang, J. T.; Huang, Y. En *Epoxy Resin Modified with PEDOT/PSS and Corrosion Protection of Steel*, Advanced Materials Research, Trans Tech Publ: 2012; pp 947-951.
109. Krushnamurty, K.; Rini, M.; Srikanth, I.; Ghosal, P.; Das, A.; Deepa, M.; Subrahmanyam, C., Conducting polymer coated graphene oxide reinforced C-epoxy composites for enhanced electrical conduction. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 80, 237-243.
110. Halawani, N.; Auge, J. L.; Gain, O.; Pruvost, S. En *Electrical properties of thermoset/thermoplastic blends: Influence of the nature of the thermoplastic*, Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics, ICD 2016, 2016; pp 318-321.

111. Tsotra, P.; Gryshchuk, O.; Friedrich, K., Morphological Studies of Epoxy/Polyaniline Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206* (7), 787-793.
112. Zhang, X.; He, Q.; Gu, H.; Wei, S.; Guo, Z., Polyaniline stabilized barium titanate nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites with high dielectric permittivity and reduced flammability. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (16), 2886-2899.
113. Zhang, Z.; Luo, S.; Yu, S.; Guan, Z.; Sun, R.; Wong, C.-P., Significantly enhanced dielectric and energy storage performance of blend polymer-based composites containing inorganic 3D-network. *Materials & Design* **2018**, *142*, 106-113.

CAPÍTULO II

Procedimiento experimental

II.1. Materiales

II.2. Caracterización de las cargas

II.3. Materiales compuestos: preparación y caracterización

II.4. Bibliografía

II.1. Materiales

Se utilizó una resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Araldite® XB 5940, y un agente de curado anhídrido, Aradur® HY 5914. La relación resina:endurecedor en el sistema epoxi es de 100:80 y se eligió este sistema por sus aplicaciones generales como aislantes eléctricos en la red eléctrica de media y alta tensión. Además, se pueden subrayar propiedades tan importantes como su excelente resistencia química y térmica. Básicamente, la estructura de esta resina se basa en poli-éteres con grupos hidroxilo y grupos epóxidos terminales, como se puede observar en la siguiente figura:

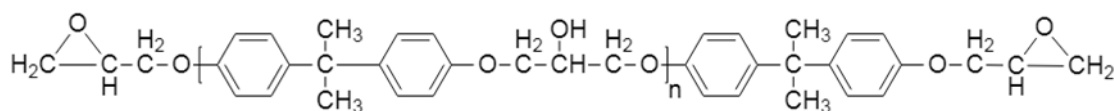


Figura II-1.- Estructura del DGEBA.

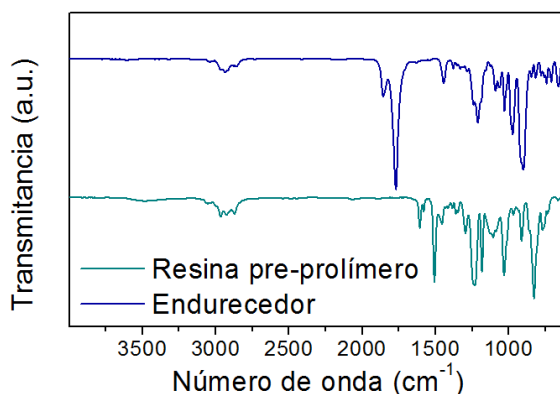


Figura II-2.- Espectro de ATR de la resina pre-polímero y el endurecedor.

La resina pre-polímero y el endurecedor se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} en modo reflectancia total atenuada (ATR) en un Spectrum One de Perkin Elmer Instruments (Figura II-2). El espectro del endurecedor presenta un pico característico entre 1680-1750 cm^{-1} , correspondiente al doble enlace $\text{C}=\text{O}$. Se observan en el espectro de la resina las bandas de absorción de los $\text{C}=\text{C}$ aromáticos (entre 1511 y 1608 cm^{-1}), el grupo $\text{C}-\text{CH}_3$ (1385 cm^{-1}), el pico correspondiente al grupo éter $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1298 cm^{-1}), las dos bandas de los H del anillo

aromático (1184 cm^{-1} y 831 cm^{-1}), y las típicas bandas de absorción del anillo epoxi (916 cm^{-1} y 863 cm^{-1}).

El mecanismo de reacción entre el endurecedor y DGEBA tiene lugar en tres pasos: mono-esterificación, di-esterificación, y eterificación¹. Los grupos hidroxilos presentes en la formulación de la resina actúan como iniciadores en la reacción de esterificación, de tal forma que atacan al grupo anhídrido del endurecedor para crear un mono-éster y obtener un grupo carboxilo (Figura II-3). Así, este último reacciona con un grupo epóxido para generar un di-éster con un nuevo grupo hidroxilo secundario (Figura II-4).

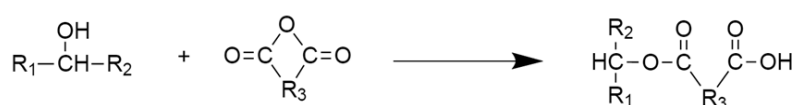


Figura II-3.- Mono-esterificación.

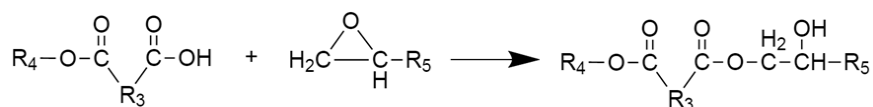


Figura II-4.- Formación del di-éster.

Simultáneamente, la eterificación se da entre los grupos hidroxilos y grupos epoxi siendo catalizada por los grupos carboxilos o anhídrido (Figura II-5). Esta reacción es más lenta que la esterificación. Por consiguiente, el resultado es una resina basada en enlaces tanto di-éster como éter, y además con grupos anhídridos e hidroxilos²⁻³. Toda la secuencia de reacciones que tienen lugar durante el curado de una resina están explicadas con detalle por Fisch et al⁴.

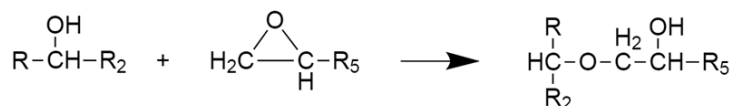


Figura II-5.- Esquema de la reacción de eterificación.

La resina curada térmicamente se caracterizó por difracción de rayos X. Para ello, se utilizó un difractómetro modelo D8 Advance de Bruker (Massachusetts, EE.UU.) con una fuente de radiación Cu K α , longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y una fuente de alimentación de 40 kV y 40 mA. El ángulo de incidencia (2θ) varió entre 5° y 60° . Los patrones XRD se registraron en pasos de 0.01 e intervalos de 6 s por paso. La resina termoestable no posee cristalinidad, y presenta un halo amorfo centrado en torno a 18° como se muestra en el difractograma (Figura II-6).

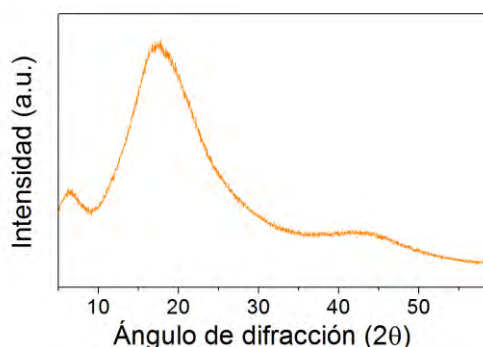


Figura II-6.- Difractograma de la resina pura.

Para mejorar la dispersión de las cargas y evitar su decantación durante el curado de la resina, se utilizaron dos agentes de acoplamiento, un silano, el 3-aminopropil trietoxisilano (APTES), suministrado por Aldrich[®] chemistry, $\geq 98 \%$, con un peso molecular de $221.37 \text{ g mol}^{-1}$ y polietilenglicol (PEG) con dos pesos moleculares, 200 y 400 g mol^{-1} , suministrado por Aldrich[®] Chemistry. Las estructuras de ambos agentes de acoplamiento se indican en la Figura II-7. También se usaron otros agentes dispersantes como el dodecil sulfonato sódico (SDS) de Aldrich[®] Chemistry, y el BYK-P 9928 de BYK Additives e Instruments.



Figura II-7.- Estructura del APTES (izquierda) y PEG (derecha).

II.2. Caracterización de las cargas

i) Cargas de carbono

Se emplearon cargas de carbono por sus altas conductividades eléctricas. La diferencia de conductividad eléctrica y constante dieléctrica entre la carga y el polímero genera una acumulación de carga en la interfase que permite la polarización del material bajo un campo eléctrico y, con ello, mejorar la constante dieléctrica. Las cargas de carbono empleadas son las siguientes:

- Óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO)
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)
- Negro de carbono (CB)

El TRGO es suministrado por la empresa Avanzare, con el nombre de AvanGraphene, avING-1. Se obtiene mediante la reducción térmica del óxido de grafito sintetizado a partir del grafito según el método de Hummers. La exfoliación/reducción térmica es el método de producción de grafeno más viable a escala industrial, puesto que los costes son más bajos que por otros métodos conocidos⁵. Las características suministradas por el proveedor se indican en la Tabla II-1.

Tabla II-1.- Características del TRGO suministradas por Avanzare, AvanGraphene avING-1.

Tamaño de partícula (μm) – Plano XY	20 x 20
Espesor de la partícula (nm) – Plano Z	< 1
Pureza	95 %

Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), suministrados por la empresa NANOCYL[®] denominados como NC7000[™]. Su proceso de fabricación es mediante la deposición química catalítica en fase de vapor (CCVD), y se usan en aplicaciones que requieren un bajo umbral de percolación eléctrica. Sus principales características son la alta conductividad eléctrica, la disipación térmica y la resistencia a los rayos UV, entre otras. Las características morfológicas suministradas por la empresa son: diámetro de 9.5 nm, longitud de 1.5 μm y un área superficial entre 250-300 m^2/g (Figura II-8.a).

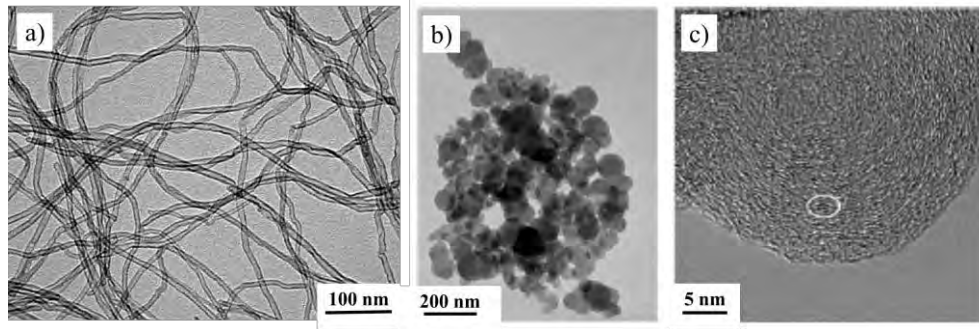


Figura II-8.- Imágenes de SEM de: a) nanotubos de carbono, NC7000™; b) y c) negro de carbono, Printex XE 2B.

El negro de carbono (CB) usado es el PRINTEX XE 2B en forma de perlas, suministrado por Orion Engineered Carbons. Se utiliza para recubrimientos en sistemas electrónicos, plásticos y caucho. Este CB presenta un tamaño de partícula individual de aproximadamente 30 nm, agrupado en estructuras micrométricas (Figura II-8.b y c). Sus dimensiones son un diámetro de 18.2 nm, un volumen específico de 1.221 cm³/g y un área superficial de 1003 m²/g⁶.

El análisis elemental reveló que el contenido total de grupos oxigenados presentes en la estructura del TRGO después del tratamiento térmico, es de un 4.7 % con una relación C/O de 20.3.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de caracterización estructural que se emplea para caracterizar la cristalinidad y características morfológicas de los materiales en base carbono. La distancia entre láminas se determinó con la ecuación de la Ley de Bragg⁷:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ecuación II-1}$$

donde 2θ es el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda del haz incidente, y d es la distancia entre planos. La altura en la dirección del eje c, L_c y la anchura en la dirección del eje a, L_a , se calcularon empleando la expresión de Debye-Scherrer⁸ particularizada por Warren para los materiales de carbono⁹:

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación II-2}$$

donde β es la anchura a media altura de la reflexión correspondiente expresada en radianes. El número de láminas de grafeno (N_c) se determina según la ecuación¹⁰.

$$N_c = 1 + \frac{L_c}{d}$$

Ecuación II-3

El difractómetro de rayos X del TRGO se muestra en la Figura I-9.a, observándose un pico de difracción en torno a 26.2° , que corresponde al plano gráfico (0 0 2). Esto sugiere que el TRGO presenta una estructura muy ordenada, con un pico muy estrecho y acentuado^{11,12}. La distancia entre capas del TRGO a través del eje c es de 0.34 nm y su tamaño de cristal es de 0.16 nm. Por lo tanto, el número de láminas es de 1 ó 2, como se pudo corroborar por microscopía electrónica de transmisión, TEM (Figura II-10). Estos resultados concuerdan con los facilitados por la empresa.

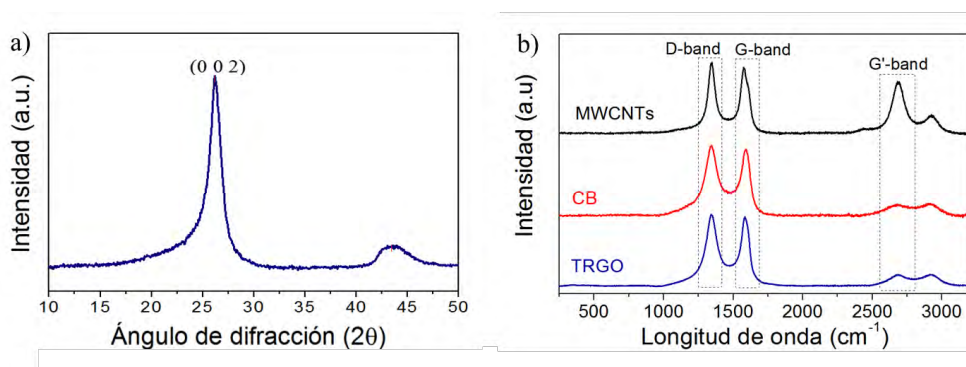


Figura II-9.- a) Difractograma del TRGO; b) Espectros Raman de las cargas de carbono.

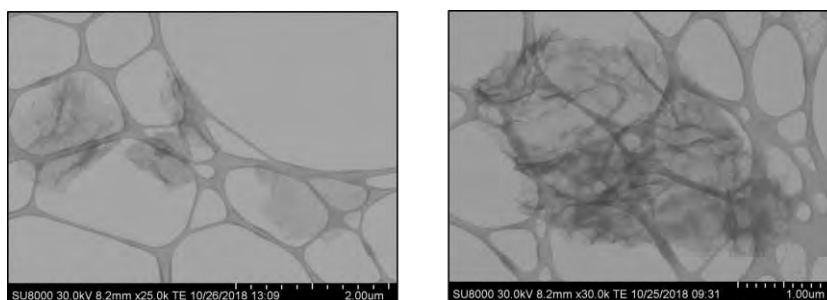


Figura II-10.- Imagen de TEM del TRGO a escala de 2 y 1 μm .

La espectroscopía Raman es otra técnica comúnmente empleada en la caracterización estructural de los materiales en base carbono, y que aporta información complementaria a la proporcionada por la difracción de rayos X. Dicha caracterización se realizó con un espectrómetro Raman acoplado a un microscopio confocal (Renishaw 2000 Instruments, Inglaterra) utilizando luz láser incidente de argón con una longitud de onda de 514 nm, en un ancho espectral desde 400 hasta 3500 cm^{-1} (Figura II-9.b). Los espectros Raman de primer

orden de las tres cargas de carbono muestran una banda intensa centrada a 1580 cm^{-1} denominada banda G, asociada a vibraciones de los dominios aromáticos en el plano basal de fonones con simetría E_g ¹³. Por su parte, la banda centrada a 1360 cm^{-1} , denominada banda D, se atribuye a la asimetría A_{1g} de los fonones¹⁴. Las bandas observadas en el espectro de segundo orden pueden ofrecer información acerca del orden estructural, así como del número de capas. La banda centrada a 2690 cm^{-1} está relacionada con el segundo orden de la banda D que ofrece información sobre el número de capas del material hasta un límite de cinco láminas, a partir de un número superior de láminas no es posible discernir con la banda 2D del grafito¹⁴. La banda que aparece centrada a 2900 cm^{-1} corresponde a la combinación de los sobretonos de las bandas D y D' y se denomina (D+D'). Por su parte, la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) proporciona información sobre la cristalinidad de los materiales y el desorden en el plano basal.

Los espectros mostraron resultados parecidos en cuanto a intensidades, localización de las bandas D y G, y valores de relación de intensidades, I_D/I_G (Tabla II-2). La principal diferencia radica en la intensidad de la banda G', que presenta una mayor intensidad en el caso de los MWCNTs, debido probablemente a una mayor estructura dimensional o apilamiento de los dominios aromáticos¹⁵⁻¹⁶.

Tabla II-2.- Resultados de espectroscopia Raman para las distintas cargas de carbono.

Muestra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda G' (cm^{-1})	I_D	I_G	$I_{G'}$	I_D/I_G
TRGO	1341	1583	2687	0.94	0.93	0.14	1.01
MWCNTs	1347	1575	2687	0.92	0.89	0.71	1.03
CB	1346	1592	2681	0.90	0.89	0.15	1.02

El análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las cargas de carbono se llevó a cabo en un sistema SPECS conectado a una fuente de rayos X de $\text{MgK}\alpha$ a una potencia de 100 W. Todos los espectros fueron calibrados asignando a 284.5 eV como la energía de unión C1s del pico grafitico. La evaluación de los grupos funcionales presentes se hizo mediante ajustes de los picos del XPS C1s con funciones pseudo-Voigt con un 80 % de carácter gaussiano y un 20 % de carácter lorentziano¹⁷. Las bandas de los grupos funcionales correspondientes al TRGO, MWCNTs, y CB se muestran en la Figura II-11, así como sus correspondientes energías de enlace y porcentajes se indican en la Tabla II-3.

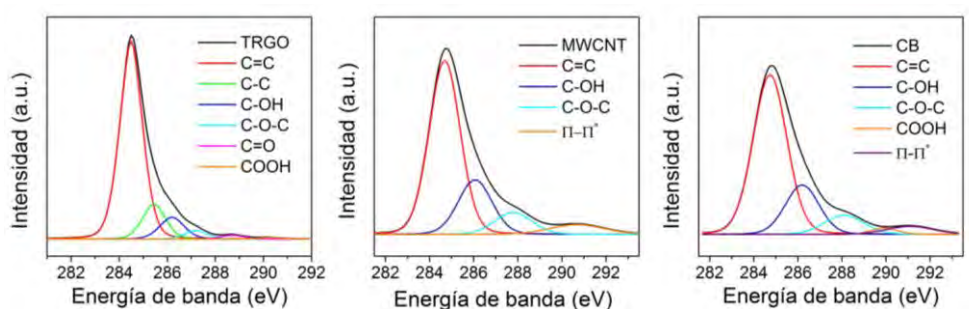


Figura II-11.- Análisis XPS de TRGO, MWCNTs, y CB.

El análisis de la cantidad relativa de grupos funcionales oxigenados en la superficie de cada carga de carbono es diferente, siendo mayor en la superficie de las láminas de TRGO con un 4.7 %. Esto es debido a que el tratamiento de reducción térmica utilizado no elimina de forma completa los grupos oxigenados introducidos durante la oxidación química del grafito¹⁸⁻¹⁹.

Tabla II-3.- Resultados XPS de las cargas de carbono.

	C1s			C (% at)	O (% at)
	BE (eV)	Grupo	(%)		
TRGO	284.5	C=C	73	95.3	4.7
	285.5	C-C	13		
	286.2	C-OH	9		
	287.2	C-O-C	3		
	288.7	C=O	1.5		
	290.2	COOH	0.5		
MWCNTs	284.8	C=C	65	98.8	1.2
	286.1	C-OH	23		
	287.9	C-O-C	9		
	291.2	π-π*	3		
CB	284.8	C=C	67	97.9	2.1
	286.1	C-OH	22		
	287.9	C-O-C	8		
	291.2	π-π*	3		

El análisis termogravimétrico, (TGA), realizado con un equipo Mettler Toledo, desde temperatura ambiente hasta 700 °C, bajo un flujo de aire de 10 mL·min⁻¹, mostró la degradación térmica de las cargas de carbono (Figura II-12). El TRGO presenta una pérdida de aproximadamente el 20 % en peso a bajas temperaturas, por debajo de los 250 °C, debido a la presencia de agua adsorbida y a grupos funcionales en su superficie que son los primeros

que se degradan. Posteriormente, el TRGO presenta una degradación gradual a partir de los 600 °C, debido probablemente, a la estabilidad del grupo C=C. Por su parte, el negro de carbono y los nanotubos de carbono presentan una única caída en peso abrupta a alta temperatura, en torno a 500 y 600 °C, respectivamente, característica de los materiales grafénicos. La mayor cristalinidad de los nanotubos frente al negro de carbono les otorga esa mayor estabilidad térmica. Los nanotubos presentan un residuo de aproximadamente un 11 %, que puede deberse a la oxidación de restos de catalizador metálico utilizado durante la síntesis.

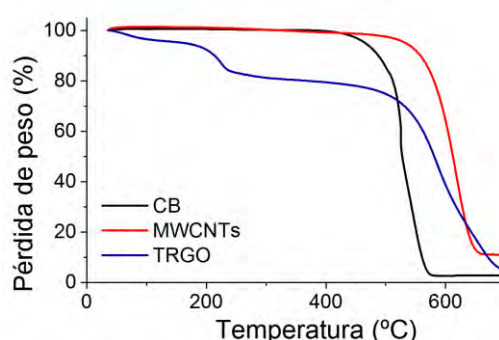


Figura II-12.- Análisis termogravimétrico de las cargas de carbono.

ii) Cargas cerámicas

Se ha empleado una sílice o cuarzo, SiO_2 , QUARZFIN SE-12, suministrada por la empresa Aislantes Sólidos S.L. (ASLL). Su incorporación en la formulación de materiales aislantes para la encapsulación de sensores capacitivos tiene dos funciones: por un lado, una función estructural, ya que disminuye el coeficiente de expansión térmica; y por otro, una función económica, de reducción de costes.

Las cargas cerámicas de alta permitividad empleadas fueron suministradas por Aldrich[®] Chemistry:

- Titanato de bario con estructura tetragonal (BT_T), tamaño de partícula $< 3 \mu\text{m}$
- Titanato de bario con estructura cúbica (BT_C), tamaño de partícula 50 nm
- Titanato de estroncio (SrT)

Son cargas cerámicas ferroeléctricas que presentan estructura cristalina tipo perovskita (Figura II-13). Dicha red cristalina está basada en una red ternaria de fórmula ABO_3 , donde A

es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B es un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se localiza en el centro del octaedro de oxígeno.

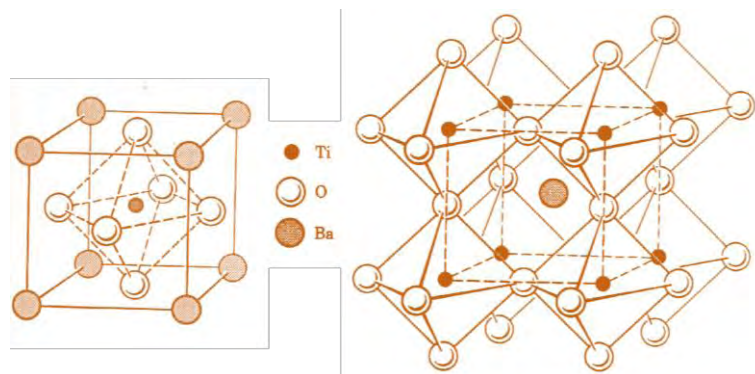


Figura II-13.- Estructura tipo perovskita.

El titanato de bario adopta distintas redes cristalinas en función de la temperatura: ortorrómbica, romboédrica, hexagonal, tetragonal y cúbica, siendo las más importantes las dos últimas²⁰. Dichas estructuras dependen de la temperatura de Curie, alrededor de los 120 °C, así como del tamaño de partícula de la misma. El BT presenta una estructura tetragonal hasta 120 °C, lo que le otorga una constante dieléctrica alta de 1800 (Figura II-14). Por encima de esta temperatura se produce la conversión de la estructura de celda unidad tetragonal a cúbica²¹, pasando de ser un material ferroeléctrico a paraeléctrico, variando así la polarización intrínseca de las cargas y, por tanto, su respuesta dieléctrica.

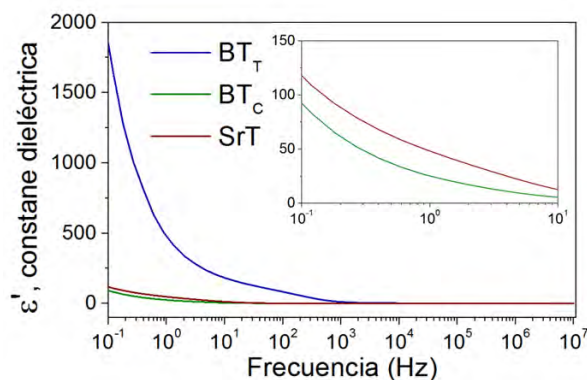


Figura II-14.- Constantes dieléctricas a temperatura ambiente de BT_T , BT_C , y SrT .

La ferroelectricidad del BT tiene su origen en la estructura de baja simetría. El ion Ti^{4+} se desplaza respecto del centro del octaedro de oxígeno distorsionando la red cúbica y alargando la celdilla unidad en la dirección del eje c (Figura II-15). Al variar la posición del Ti^{4+} se modifican las fuerzas de enlace interatómicas, aumentando la covalencia de los enlaces Ti-O , y generando un dipolo eléctrico permanente²². En cambio, en la estructura cúbica, la distribución de cargas es neutra, sin la correspondiente generación de polarización permanente y tiene un comportamiento paraeléctrico. Por otro lado, a medida que disminuye el tamaño de partícula a nivel nanométrico, también se produce una transición de fase tetragonal a cúbica²³⁻²⁴.

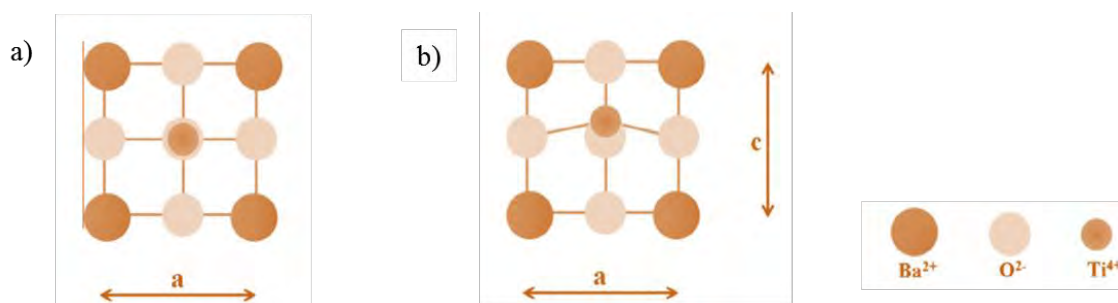


Figura II-15.- Esquema de la estructura de a) BT_c ; y b) BT_t .

El estudio por difracción de rayos X de las cargas cerámicas determina la correspondiente estructura cristalina (Figura II-16), así como el tamaño de arista de la red cristalina (a), y distancia interplanar (d) (Tabla II-4). El titanato de bario de estructura tetragonal, presenta en torno a los 45° , un doble pico formado por los planos cuyos índices de Miller son $(0\ 0\ 2)$ y $(2\ 0\ 0)$. La relación entre aristas (c/a) con un valor mayor a la unidad corrobora la asimetría de la estructura que otorga la polarización espontánea y que determina el tamaño de partícula. En el caso del titanato de bario de estructura cúbica se observa un solo pico que confirma su estructura simétrica. El titanato de estroncio también tiene una estructura cúbica. Además, se observó por SEM que el titanato de estroncio tenía un tamaño de partícula superior al titanato de bario de estructura tetragonal (Figura II-17).

Tabla II-4.- Resultados de los difractogramas de las cargas cerámicas.

Muestra	Plano (2 0 0)	$d_{(2\ 0\ 0)}$ (Å)	a (Å)	Plano (0 0 2)	$d_{(0\ 0\ 2)}$ (Å)	c (Å)	c/a
BT _T	45.41°	1.996	3.992	45.05°	2.011	4.022	1.007
BT _C	45.20°	2.005	4.001	-	-	-	-
ST	46.52°	1.952	3.900	-	-	-	-

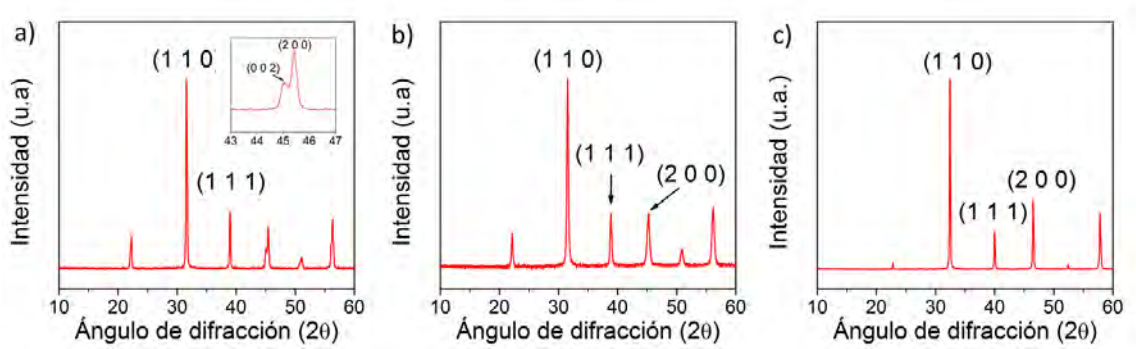


Figura II-16.- Difractogramas de las cargas cerámicas: a) BT_T; b) BT_C; y c) SrT.

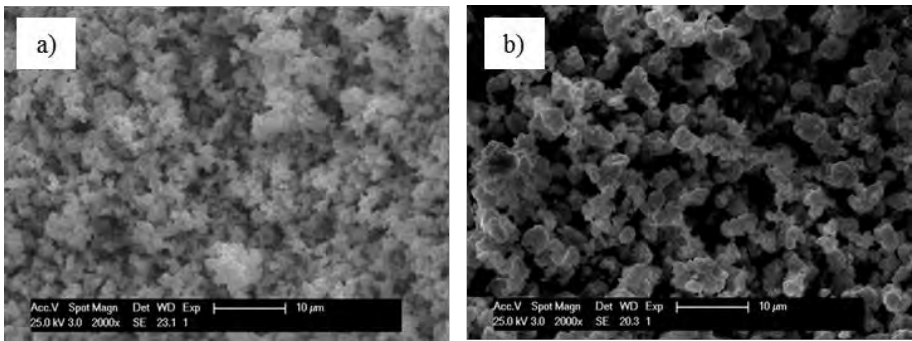


Figura II-17.-Imágenes de SEM de a) BT_T, y b) SrT, escala 10 μm.

Los espectros de Raman corroboran las diferencias existentes entre las dos estructuras del titanato de bario, observándose un pico adicional en la estructura cúbica en torno a 185 cm⁻¹ (Figura II-18). La tetragonalidad se confirma con el incremento del pico a 306 cm⁻¹, característico de dicha estructura cristalina. Dicho pico se asigna al modo B1, y las bandas en torno a 515 cm⁻¹ a los modos ópticos transversales de simetría A1²⁵. Por otro lado, la sílice muestra un pico intenso a 464 cm⁻¹ que muestra su cristalinidad²⁶.

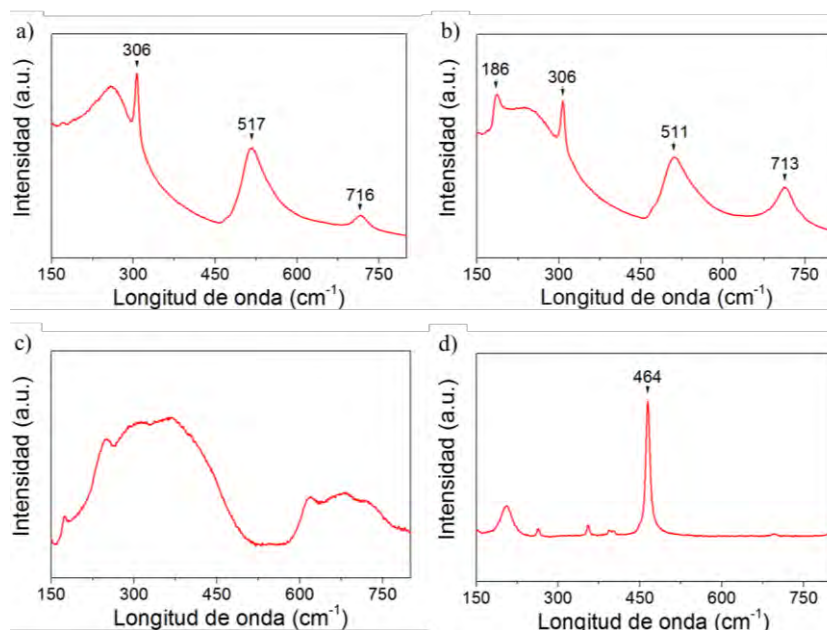


Figura II-18.- Espectros Raman de: a) BT_T; b) BT_C; c) SrT; y d) Sílice.

La termogravimetría mostró la degradación térmica de la sílice y de las cargas cerámicas de titanato en una atmósfera oxidativa (Figura II-19). Las pérdidas totales de peso más significativas en comparación con las demás, se dan en el titanato de bario de estructura cúbica con tres regiones localizadas. La primera zona, hasta los 250 °C, se atribuye a la pérdida de agua adsorbida²⁷, e incluso a la pérdida de 1,4 butanodiol, solvente utilizado para la síntesis del titanato de bario²⁸. En el rango de 300 a 800 °C se pierden los grupos hidroxilo, y por encima de 800 °C se produce la liberación de CO₂ por la descomposición de especies carbonatadas²⁸. En el caso del titanato de bario de estructura tetragonal y de la sílice, las pérdidas pueden deberse a agua adsorbida y grupos hidroxilo pero en menor medida.

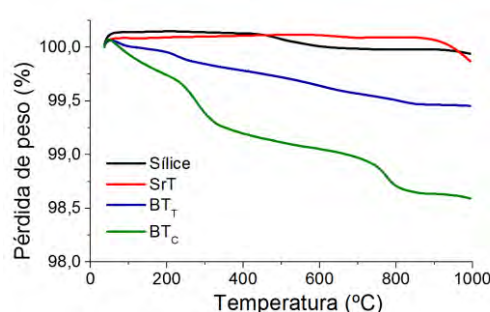


Figura II-19.- Análisis termogravimétrico de la sílice y los titanatos.

II.3. Materiales compuestos: preparación y caracterización

a) Preparación de los nanofluidos

Las propiedades de los materiales compuestos poliméricos dependen fundamentalmente del grado de dispersión, de las cargas empleadas, y de la interacción carga/polímero. Por lo tanto, durante la preparación de un material compuesto se presta especial atención a la correcta desaglomeración de las cargas, empleando para ello fuerzas de cizalla, o de cavitación, entre otras. En el presente trabajo se han evaluado 4 técnicas de dispersión: i) agitación mecánica, ii) homogeneizador, iii) ultra-sonidos, y iv) mezclado por calandra.

i) *Agitación mecánica*

La técnica más sencilla de dispersión y distribución de las cargas en una matriz es la mezcla directa por agitación mecánica. Este método produce un tipo de flujo que depende del diseño del impulsor. Por lo tanto, se utiliza generalmente para aplicaciones en líquidos viscosos, y en aquellos en los que son necesarios altos niveles de cizalla para evitar que la carga se aglutine. El diseño utilizado es un impulsor de hoja de sierra conocido como “sawblade” (Figura II-20.a). Éste crea un patrón de flujo radial que mueve el contenido a las paredes del recipiente o reactor (Figura II-20.b).

El flujo al impactar en el lateral de las paredes, genera un movimiento hacia arriba y hacia abajo, de tal manera que se llena las zonas superior e inferior del impulsor para ser expulsado una vez más. Por tanto, cerca de la zona del impulsor se producen corrientes rápidas, alta turbulencia e intenso cizallamiento. La agitación se realizó a 2400 rpm durante 45 min. Dichos valores fueron fijados tras una optimización de las dispersiones empleando distintos tiempos de agitación (véase Capítulo III).

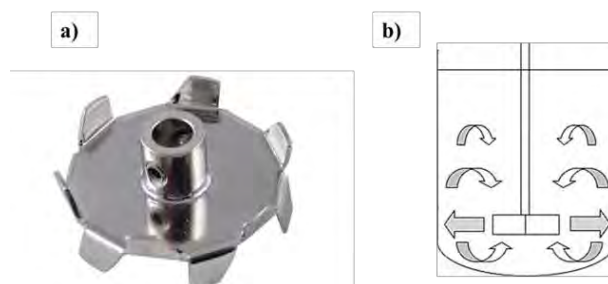


Figura II-20.- a) Impulsor Sawblade; b) Flujo radial.

ii) Homogeneizador

El dispersador Ultra-Turrax está diseñado para emulsionar, homogeneizar y suspender materiales. La proximidad entre el tubo estacionario exterior y el eje de giro del rotor provoca la aplicación de una fuerza de corte circunferencial extremadamente potente. Esta fuerza expulsa los materiales o cargas entre las ranuras del rotor y del tubo estacionario, por lo tanto, la mezcla se homogeneiza en poco tiempo (Figura II-21.a). El procedimiento de mezcla se realizó a 30000 rpm durante 10 min²⁹⁻³¹.

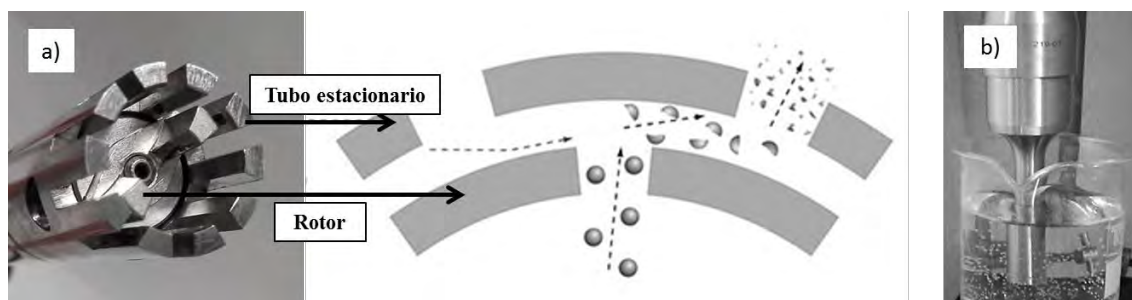


Figura II-21.- a) Homogeneizador Ultra-Turrax; b) Punta de ultrasonidos.

iii) Ultrasonidos

La punta de ultrasonidos genera ondas ultrasónicas de alta intensidad por encima de los 20 kHz, produciendo un fenómeno de cavitación que crea chorros de líquido de alta velocidad (Figura II-21.b). Estos chorros impulsan el líquido a alta presión entre las partículas reduciendo así el tamaño de los aglomerados. Otro posible efecto de las ondas de ultrasonido en las nanocargas de tipo laminar es que la cavitación podría interferir en las interacciones de tipo Van der Waals entre láminas, facilitando su separación; aunque esto introduce defectos en las mismas, afectando directamente a las propiedades finales de los materiales compuestos³². Esta técnica se realizó durante 30 minutos con un 30 % de amplitud y empleando ciclos de encendido/apagado de 5 s. La dispersión se mantuvo en un baño de hielo para minimizar su calentamiento.

iv) Mezclado por calandra

El método de dispersión mediante calandra (three roll milling - TRM) aplica a la mezcla fuerzas de alta cizalla. El equipo tiene tres rodillos contra-rotantes entre sí, donde el primer y

último rodillo giran en la misma dirección, y el segundo rodillo lo hace en la dirección inversa (Figura II-22.a.). Este equipo permite variar la velocidad y la distancia entre rodillos, dispersando las cargas por la cizalla que se genera entre ellos. En la Tabla II-5 se muestran los valores de los parámetros utilizados en el mezclado por calandra³³⁻³⁵.

Tabla II-5.- Protocolo de las condiciones utilizadas en el mezclado por calandra.

	Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Velocidad (rpm)	Tiempo (min)
Ciclo 1	100	50	200	10
Ciclo 2	50	25	250	10
Ciclo 3	30	15	300	30

Una vez preparado el nanofluido resina/TRGO por las diferentes técnicas de dispersión, se mezcló con el endurecedor en un reactor a vacío, a 2400 rpm, durante 45 min y a 60 °C para promover y facilitar la eliminación de las burbujas ocluidas durante el proceso de dispersión (Figura II-22.b.). Posteriormente, se vertió en moldes de silicona precalentados a 80 °C. El tratamiento térmico consiste en un curado durante 4 horas a 80 °C seguido de un post-curado de 8 horas a 140 °C en una estufa, siguiendo las recomendaciones del fabricante.

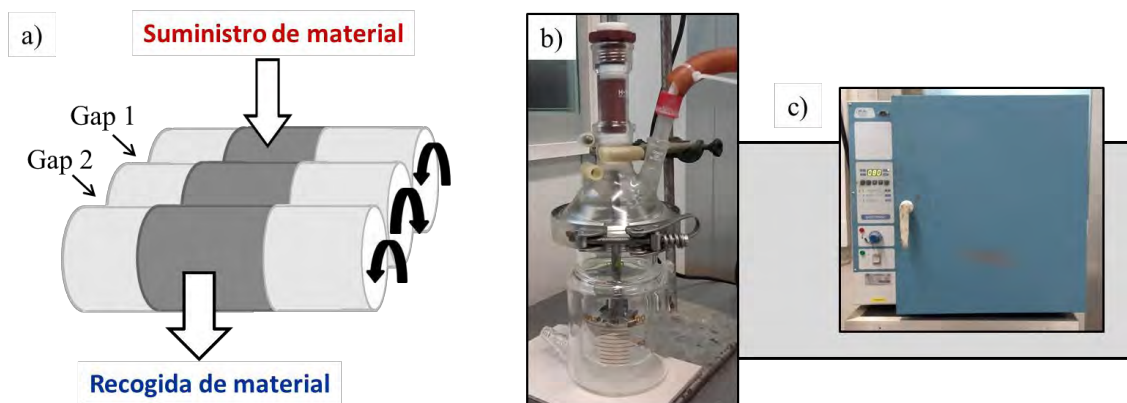


Figura II-21.- a) Esquema de la calandra; b) Agitación mecánica a vacío; c) Estufa

Los moldes se preparan con una silicona comercial (tipo MVQ, Bluesil MF 135U, de Bluestar Silicones) utilizando peróxido de dicumilo de Sigma-Aldrich® como agente de vulcanización a una concentración de 0.6 partes por cien de caucho. La mezcla se preparó en un mezclador de dos rodillos (Comerio Ercole MGN-300S) durante 30 minutos. Posteriormente, la silicona

se vulcanizó a 160 °C y 200 bares de presión durante 12 min en una prensa hidráulica Gumix TP300/450/1, dentro de un marco para darle la forma deseada a partir de contramoldes de aluminio con las medidas de las probetas (Figura II-23). El tiempo óptimo de vulcanización se determinó previamente en un analizador de procesos de caucho (Alpha Technologies RPA2000), con un disco oscilatorio con una amplitud de 1°, donde se obtuvo la curva de vulcanización a 160 °C.

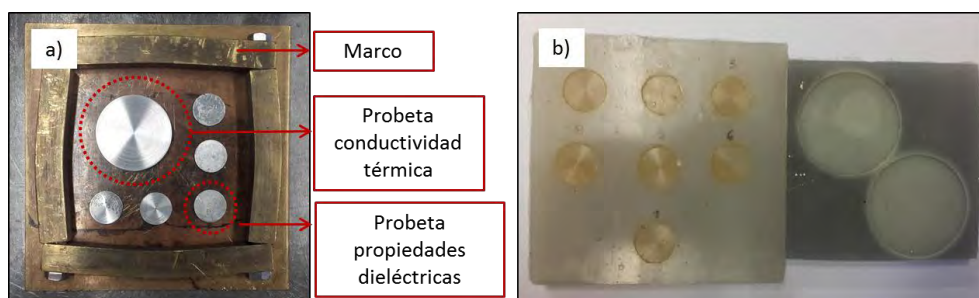


Figura II-23.- a) Marco y contramoldes de probetas; b) Moldes de silicona.

b) Caracterización de los materiales

A continuación se detallan las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para los sistemas compuestos de resina epoxi.

La dispersión de las distintas cargas en la resina en estado líquido, se evaluaron mediante microscopía óptica con el microscopio NIKON DS-Fi2. Las imágenes se tomaron a 20 y 40 aumentos, correspondientes a escalas de 100 y 50 μm , respectivamente.

La morfología de las secciones fracturadas de las muestras curadas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en un Philips XL30 ESSEM operado a 25 kV. La zona fracturada se recubrió con oro/paladio (Au/Pd 80/20) para evitar la acumulación de cargas en la superficie de la muestra durante la observación.

La distribución espacial del TRGO dentro de la resina epoxi se analizó mediante un mapeo espectral por espectroscopia Raman. Esta técnica de caracterización registra imágenes detalladas basadas en el espectro Raman de la muestra. La imagen se genera mediante un movimiento secuencial de la muestra y la adquisición de cientos de espectros, de forma que cada uno de los espectros conforma los píxeles de la imagen final. El área de la ventana seleccionada es de 60x60 μm^2 en cada espécimen. La imagen se establece analizando la

relación de intensidades de un pico correspondiente al TRGO, en concreto la banda D a 1340 cm^{-1} , y otro característico de la resina epoxi, a 1113 cm^{-1} que corresponde al anillo aromático³⁶. Dicha caracterización se realizó en un espectrómetro Raman confocal (Renishaw 2000 Instruments) utilizando luz láser incidente con una longitud de onda de 785 nm .

La conductividad térmica se midió en condiciones estacionarias, empleando un medidor de flujo de calor, modelo FOX 50 (Lasercomp - TA Instruments) según las normas ASTM C518 e ISO 8301 (Figura II-24). Se analizaron cuatro temperaturas diferentes, acotando los valores de la calibración a conductividades térmicas en torno a $0.1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (el equipo se calibró con el método de dos espesores y usando el programa tipo Vespel). Las probetas son cilíndricas de 45 mm de diámetro y 8 mm de espesor. Se realizaron 3 medidas de cada material y el error en la medida era del 1% .

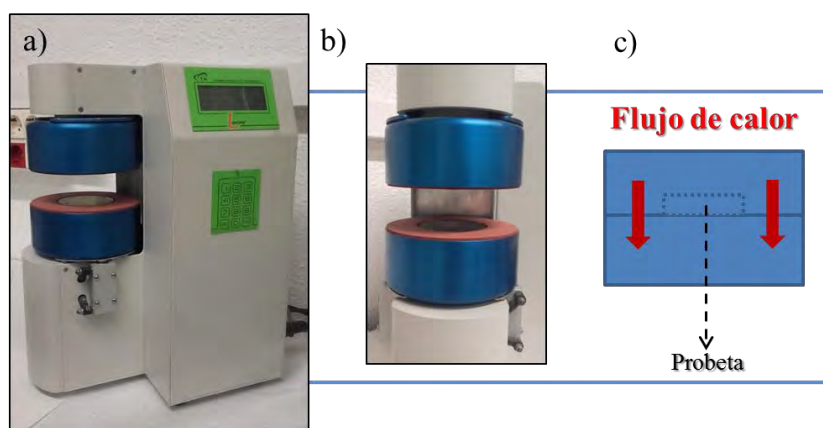


Figura II-24.- a) Medidor de flujo de calor; b) Discos del medidor de flujo; c) Esquema del proceso de medida de los flujos de calor a través de las muestras.

Las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos se estudiaron en un equipo de espectrometría de banda ancha ALPHA (Novocontrol Technologies GmbH) en un rango de frecuencias entre 10^{-1} - 10^7 Hz . El análisis se realizó con corriente alterna aplicando un voltaje de 1 V . Las probetas son cilíndricas con un diámetro de 20 mm y un espesor de 1 mm . Éstas se ponen entre dos electrodos de oro en la celda dieléctrica como se muestra en la Figura II-25. Para minimizar la resistencia de contacto, generada en la interfase electrodo/material, se pintaron las superficies de las probetas con pintura de plata. Se midieron 8 probetas de cada material y el error en las medidas era del 10% .

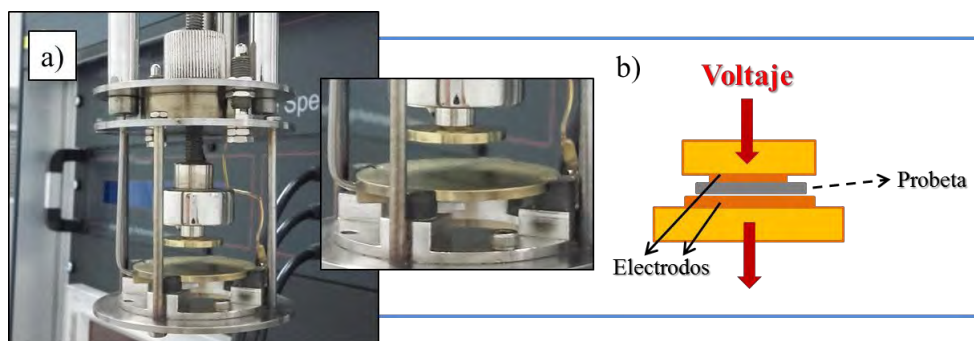


Figura II-25.- a) Equipo de espectrometría de banda ancha; b) Esquema del proceso de medida de las propiedades dieléctricas.

Dada la importancia del proceso de curado y post-curado en las propiedades finales de las resinas epoxi y el posible efecto de las cargas en ellos, se realizó una caracterización en tiempo real de la evolución de la dinámica molecular de las cadenas poliméricas mediante espectroscopia dieléctrica de banda ancha así como de las reacciones químicas que se producen durante el proceso de entrecruzamiento de la resina, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia Raman. Para ello, se diseñó un programa térmico que simula el curado de la resina epoxi. Este programa consta de siete etapas (Figura II-26): 1) medida del sistema sin curar a 25 °C (condiciones iniciales), 2) rampa de calentamiento, 3) isoterma a 80 °C durante 4 h, 4) rampa de calentamiento, 5) isoterma a 140 °C durante 8 horas, 6) rampa de enfriamiento, y 7) medida del sistema post-curado a 25 °C (condiciones finales). Simultáneamente, distintas probetas se curaron y post-curaron en una estufa con igual protocolo para su posterior caracterización.

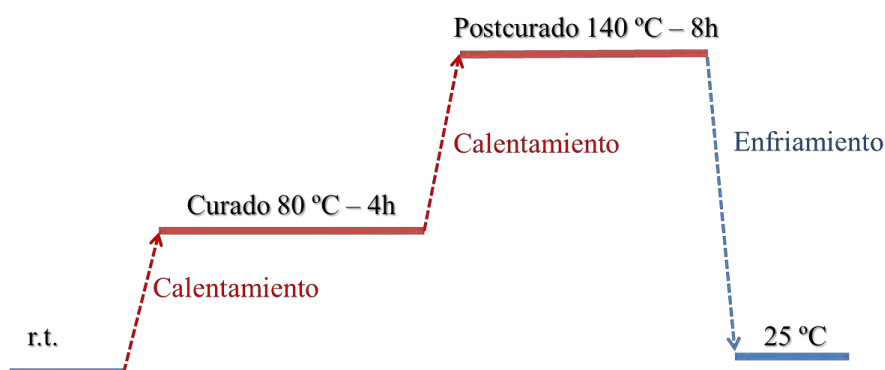


Figura II-26.- Programa térmico de la resina epoxi.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un Spectrum One de Perkin Elmer en modo transmisión, acoplando una celda de curado (Figura II-27). Esta celda consta de un módulo de aluminio con un sistema de resistencias controladas por un termopar de tipo K, en el que se insertan dos ventanas de KBr de 25 mm de diámetro y 4 mm de espesor. La resina se depositó entre los dos cristales y el proceso de curado se midió a 80 °C durante 14400 s (4 h). Los espectros se adquirieron en el rango de 4000 y 700 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . El tiempo de medida fue de 60 s por espectro. El espectro de referencia se realizó con los cristales de KBr limpios con una resolución de 4 cm^{-1} . La técnica de FT-IR permite determinar la aparición y desaparición de los grupos funcionales en tiempo real durante el curado del sistema epoxi. El progreso de la reacción de curado o la conversión de los distintos grupos funcionales durante la reacción se determinó a partir de la siguiente expresión, y referenciándola a un pico inerte o invariante:

$$\alpha_{FTIR} = 1 - \left[\frac{(A(t)/A_{ref}(t))}{(A(0)/A_{ref}(0))} \right] \quad \text{Ecuación II-4}$$

donde $A(t)$ y $A(0)$ corresponden al área del pico en el tiempo t y al comienzo del curado, tiempo 0, respectivamente. X hace referencia a un pico del espectro a evaluar, en concreto a 1780 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo C=O, y ref es un pico invariante en la reacción de curado, que en este caso es el pico a 1510 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace C=C del anillo bencénico³⁷⁻³⁹.

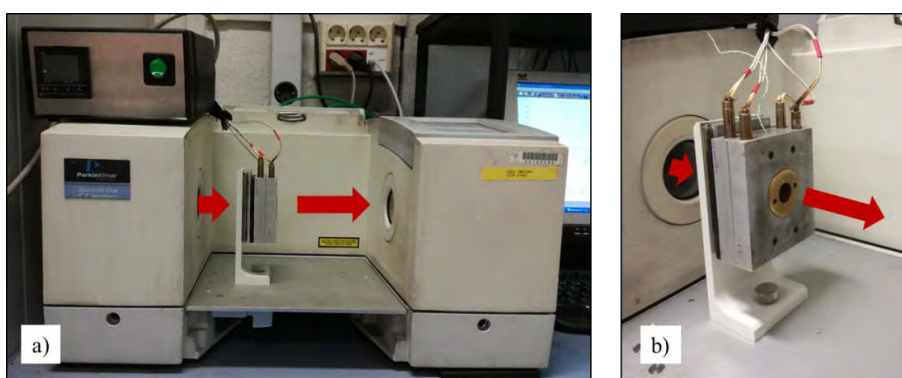


Figura II-27.- a) Equipo de FT-IR; b) Celda de curado.

El seguimiento del proceso en tiempo real de la reacción de curado por espectroscopia Raman se realizó en un Renishaw 2000 Instruments, utilizando luz láser incidente con una longitud

de onda de 514 nm y una potencia del 10 %. La celda de curado consiste en un cristal de cuarzo sobre el que se depositó la muestra fluida a curar. Se realizaron medidas cada 15 minutos durante 4 horas a 80 °C para analizar la extensión de la reacción. La espectroscopia Raman mide las transiciones de rotación y vibración en las moléculas y puede utilizarse para detectar enlaces químicos y sus cambios durante la reacción de curado⁴⁰. La intensidad relativa de la señal del Raman es directamente proporcional a la concentración relativa de los componentes de una muestra⁴⁰⁻⁴¹. La intensidad relativa de la señal del Raman es directamente proporcional a la concentración relativa de los componentes de una muestra⁴⁰⁻⁴¹. Para determinar la conversión de cada grupo funcional, es importante normalizar las intensidades del pico, dividiendo por la intensidad de un pico de referencia, el cual se mantiene invariante en el transcurso de la reacción. Se calculó atendiendo a la siguiente ecuación:

$$\alpha_{Raman} = 1 - \left[\frac{(I(t)/I_{ref}(t))}{(I(0)/I_{ref}(0))} \right] \quad \text{Ecuación II-5}$$

donde $I(t)$ y $I(0)$ corresponden a la intensidad de pico en el tiempo t y a tiempo 0, respectivamente. X hace referencia a un pico del espectro a evaluar, en este caso es el 1780 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo de los anillos del anhídrido, y ref es un pico invariante en la reacción de curado, que en este caso es el pico a 1609 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=C del anillo aromático.

II.4. Bibliografía

1. Weiss, H., Anhydride curing agents for epoxy resins. *Industrial & Engineering Chemistry* **1957**, 49 (7), 1089-1090.
2. Rocks, J.; Rintoul, L.; Vohwinkel, F.; George, G., The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy. *Polymer* **2004**, 45 (20), 6799-6811.
3. Stevens, G. C., Cure kinetics of a low epoxide/hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin-anhydride system by infrared absorption spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (12), 4259-4278.
4. Fisch, W.; Hofmann, W.; Koskikallio, J., The curing mechanism of epoxy resins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1956**, 6 (10), 429-441.

5. Dolbin, A.; Esel'son, V.; Gavrilko, V.; Vinnikov, N.; Basnukaeva, R.; Khlistuck, M.; Maser, W.; Benito, A., The Effect of Reduction Temperature of Graphene Oxide on Low Temperature Hydrogen Sorption. *Journal of Nano-and Electronic Physics* **2015**, 7 (2), 2008-1.
6. Rouzaud, J.-N.; Duber, S.; Pawlyta, M.; Cacciaguerra, T.; Clinard, C., TEM study of carbon nanoparticles. Relationships multiscale organization-properties. *Proceedings of the American Carbon Society*. http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_C052.pdf **2004**.
7. Brandon, D.; Kaplan, W. D., *Microstructural characterization of materials*. John Wiley & Sons: 2013.
8. Patterson, A., The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review* **1939**, 56 (10), 978.
9. Biscoe, J.; Warren, B. E., An X-Ray Study of Carbon Black. *Journal of Applied Physics* **1942**, 13 (6), 364-371.
10. Saikia, B. K.; Boruah, R. K.; Gogoi, P. K., A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal. *Journal of chemical sciences* **2009**, 121 (1), 103-106.
11. Ju, H.-M.; Huh, S. H.; Choi, S.-H.; Lee, H.-L., Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Materials Letters* **2010**, 64 (3), 357-360.
12. Sánchez-Hidalgo, R.; Yuste-Sanchez, V.; Verdejo, R.; Blanco, C.; Lopez-Manchado, M.; Menéndez, R., Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites. *European Polymer Journal* **2018**, 101, 56-65.
13. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, 61 (20), 14095-14107.
14. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, 97 (18), 187401-187404.
15. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, 48 (5), 1592-1597.
16. Compagnini, G.; Giannazzo, F.; Sonde, S.; Raineri, V.; Rimini, E., Ion irradiation and defect formation in single layer graphene. *Carbon* **2009**, 47 (14), 3201-3207.
17. Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice, C. A., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* **2009**, 47 (1), 145-152.
18. Botas, C.; Alvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Gutiérrez, M. D.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon* **2013**, 52, 476-485.

19. Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Romasanta, L. J.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A.; Menéndez, R., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* **2013**, *65*, 156-164.
20. Caballero, A.; Fernández, J.; Duran, P.; Moure, C., Titanato de bario cerámico. *Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio* **1994**, *33* (1), 5-21.
21. Habib, A.; Stelzer, N.; Angerer, P.; Haubner, R., Effect of temperature and time on solvothermal synthesis of tetragonal BaTiO₃. *Bulletin of Materials Science* **2011**, *34* (1), 19-23.
22. Smith, M. B.; Page, K.; Siegrist, T.; Redmond, P. L.; Walter, E. C.; Seshadri, R.; Brus, L. E.; Steigerwald, M. L., Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (22), 6955-6963.
23. Li, Y.; Tjong, S. C.; Li, R., Electrical conductivity and dielectric response of poly (vinylidene fluoride)-graphite nanoplatelet composites. *Synthetic Metals* **2010**, *160* (17-18), 1912-1919.
24. Li, Y.; Tjong, S. C.; Li, R., Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids. *Express Polymer Letters* **2011**, *5* (6), 526-534.
25. Hayashi, H.; Nakamura, T.; Ebina, T., In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal-cubic transformation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2013**, *74* (7), 957-962.
26. Sui, Z.; Leong, P. P.; Herman, I. P.; Higashi, G. S.; Temkin, H., Raman analysis of light-emitting porous silicon. *Applied Physics Letters* **1992**, *60* (17), 2086-2088.
27. AL-Jabar, A. J. A.; Ahmed, M. A.; Disher, I. A., Preparation of barium titanates with different particle size distribution through using modified pechini method. *Journal of Babylon University* **2016**, *24* (3), 1-9.
28. Jung, Y.-J.; Lim, D.-Y.; Nho, J.-S.; Cho, S.-B.; Riman, R. E.; Woo Lee, B., Glycothermal synthesis and characterization of tetragonal barium titanate. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *274* (3), 638-652.
29. Becu, L.; Taha, M.; Maazouz, A.; Merle, G., Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks. *Journal of materials science* **2002**, *37* (1), 41-49.
30. Gallego, M. M. Development of epoxy nanocomposites based on carbon nanostructures. Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, 2015.
31. Martin-Gallego, M.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.; Sangermano, M., Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer* **2011**, *52* (21), 4664-4669.

32. Albadrany, A. A. M.; Konstantakopoulou, M.; Gibson, A.; Kotsikos, G. En *Preparation of novel nanocomposites using the Ultra-sonication technique*, Students on Applied Engineering (ICSAE), International Conference for, IEEE: 2016; pp 383-391.
33. Natarajan, B.; Orloff, N. D.; Ashkar, R.; Doshi, S.; Twedt, K.; Krishnamurthy, A.; Davis, C.; Forster, A. M.; Thostenson, E.; Obrzut, J.; Sharma, R.; Liddle, J. A., Multiscale metrologies for process optimization of carbon nanotube polymer composites. *Carbon* **2016**, *108*, 381-393.
34. Olowojoba, G.; Sathyanarayana, S.; Caglar, B.; Kiss-Pataki, B.; Mikonsaari, I.; Hübner, C.; Elsner, P., Influence of process parameters on the morphology, rheological and dielectric properties of three-roll-milled multiwalled carbon nanotube/epoxy suspensions. *Polymer* **2013**, *54* (1), 188-198.
35. Terenzi, A.; Natali, M.; Petrucci, R.; Rallini, M.; Peponi, L.; Beaumont, M.; Eletskii, A.; Knizhnik, A.; Potapkin, B.; Kenny, J., Analysis and simulation of the electrical properties of CNTs/epoxy nanocomposites for high performance composite matrices. *Polymer Composites* **2017**, *38* (1), 105-115.
36. Chike, K. E.; Myrick, M. L.; Lyon, R. E.; Angel, S. M., Raman and Near-Infrared Studies of an Epoxy Resin. *Applied Spectroscopy* **1993**, *47* (10), 1631-1635.
37. Cholake, S. T.; Mada, M. R.; Raman, R. S.; Bai, Y.; Zhao, X.; Rizkalla, S.; Bandyopadhyay, S., Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. *Defence Science Journal* **2014**, *64* (3), 314.
38. Smith, R. E.; Larsen, F. N.; Long, C. L., Epoxy resin cure. II. FTIR analysis. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, *29* (12), 3713-3726.
39. Fraga, F.; Vazquez, E. C.; Rodríguez-Núñez, E.; Martínez-Ageitos, J. M., Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (11), 1623-1628.
40. Gardiner, D. J., Introduction to Raman Scattering. En *Practical Raman Spectroscopy*, Gardiner, D. J.; Graves, P. R., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1989; pp 1-12.
41. Hardis, R.; Jessop, J. L. P.; Peters, F. E.; Kessler, M. R., Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, *49*, 100-108.

CAPÍTULO III

Monitorización en tiempo real de la reacción de curado y post-curado

III.1. Introducción

III.2. Optimización de técnicas de dispersión

III.3. Monitorización en tiempo real de la reacción de curado
y post-curado

III.4. Conclusiones

III.5. Bibliografía

III.1. Introducción

Se ha demostrado que la incorporación del grafeno en una resina epoxi mejora sus propiedades mecánicas y le aporta funcionalidades, como una alta estabilidad térmica, elevada conductividad térmica y excelentes propiedades dieléctricas, alta conductividad eléctrica y constante dieléctrica¹⁻⁴, lo que amplía su campo de aplicación. Sin embargo, para alcanzar su máximo rendimiento, es necesario que el grafeno se disperse homogéneamente en la resina, si bien es difícil ya que tienen diferentes energías superficiales. Además, durante el procesado, el grafeno tiende a arrugarse y plegarse⁵⁻⁷ y a formar aglomerados debido a las fuertes fuerzas de interacción de Van der Waals entre las láminas, que provocan una pobre interacción interfacial con la resina.

Por ello, uno de los grandes retos actuales en la fabricación de nanocompuestos poliméricos es alcanzar una óptima dispersión de las nanopartículas en la resina. Es imprescindible optimizar las técnicas de procesado que permitan una dispersión homogénea del grafeno en la resina, así como las condiciones de la reacción de curado, que permita producir nanocompuestos de resina epoxi/grafeno con altas prestaciones.

A su vez, las propiedades finales de un material compuesto basado en una resina dependen de la reacción de curado y post-curado. Por ello, en este capítulo, se analizó el efecto del grafeno en la reacción de curado mediante la monitorización en tiempo real del proceso por espectroscopía dieléctrica de banda ancha, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman.

III.2. Optimización de técnicas de dispersión

Como se comentó en el anterior capítulo, se han utilizado cuatro técnicas fácilmente escalables a nivel industrial para dispersar el TRGO en una resina epoxi: i) mezclado por agitación mecánica, b) mezclado toroidal con un homogenizador Ultra-Turrax, c) agitación por ultrasonidos y d) mezclado de alta cizalla con calandra. En todos los casos, el TRGO se usó sin ningún tratamiento previo, y no se emplearon disolventes.

El grado de dispersión de las nanopartículas se ha evaluado mediante análisis morfológico por microscopía óptica de las suspensiones resina epoxi/TRGO en estado líquido, y de las muestras curadas por espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido, así como por medidas de la impedancia eléctrica de los materiales curados. Todos los materiales

compuestos se han preparado a una concentración de 1.8 pcr (por cien de resina pre-polímero) de TRGO.

Las microfotografías de los nanofluidos resina epoxi/TRGO preparados por las diferentes técnicas de dispersión se representan en la Figura III-1.

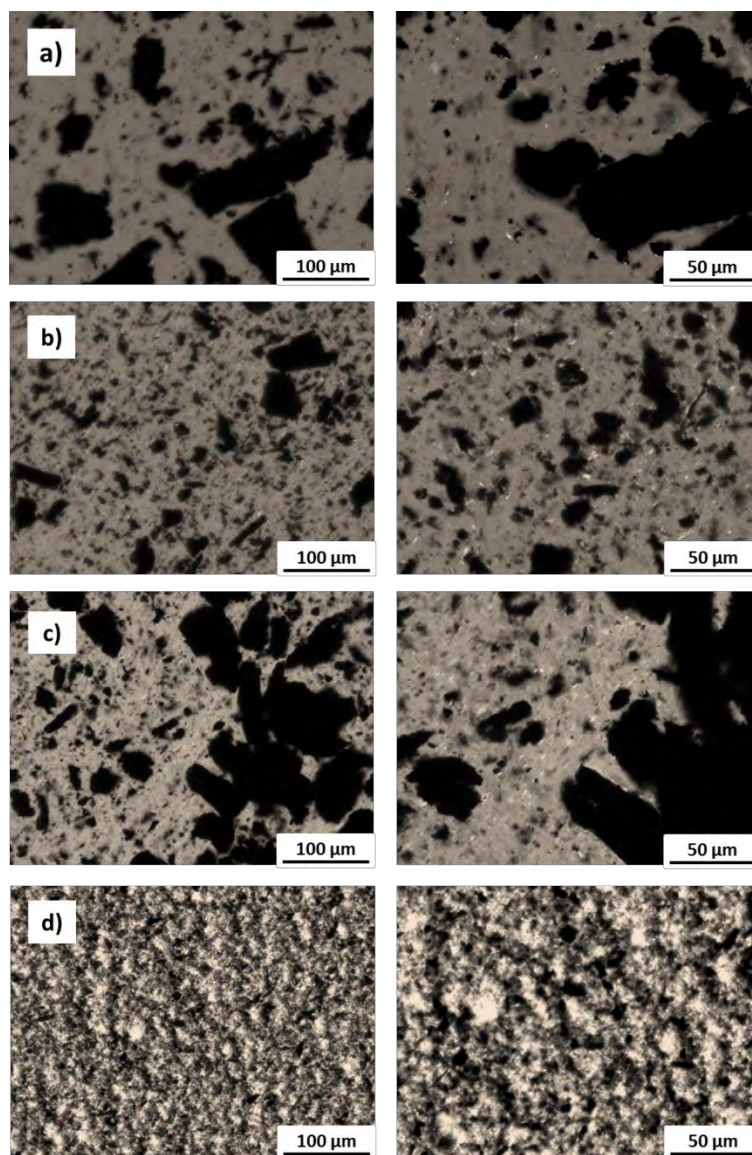


Figura III-1.- Microscopía óptica de los nanofluidos resina epoxi/TRGO preparados: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos; d) Calandra.

Los nanofluidos preparados mediante mezclado por calandra presentaron un menor número de aglomerados, y de menor tamaño en comparación con el resto de las técnicas empleadas, lo que puso de manifiesto que la calandra es un método efectivo para dispersar el TRGO en una

resina epoxi. Mediante el resto de las técnicas de dispersión utilizadas, los aglomerados eran más evidentes, llegando a longitudes de partícula superiores a las 100 μm para las suspensiones preparadas por ultrasonidos y por agitación mecánica. Además, se observaron zonas ricas en resina (Figura III-1.a.) que demuestran que la agitación mecánica induce sólo el movimiento del TRGO a través de la resina sin aplicar fuerzas suficientes capaces de romper las fuerzas de Van der Waals entre las láminas del TRGO. Por otro lado, se aprecia que la dispersión por Ultra-Turrax produce la rotura de las láminas reduciendo su tamaño⁶, mientras que la dispersión por ultrasonidos induce el arrugado de las láminas dentro de la matriz⁷.

La dispersión del TRGO también se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido de la superficie de fractura, hecha con nitrógeno líquido, de los materiales compuestos ya curados, en estado sólido (Figura III-2). Se pudo observar un cambio en la superficie de fractura de los materiales estudiados. Las muestras preparadas por calandra presentaron una superficie más rugosa frente a la observada en el resto de las muestras. Esta superficie ha sido previamente observada en muestras con nanopartículas grafénicas⁸⁻⁹ y ha sido adscrita a un mecanismo de deflexión de la grieta (*crack deflection*), asociado a la presencia de interfases y produce un avance más sinuoso de la grieta, lo que lleva asociado la absorción de energía.

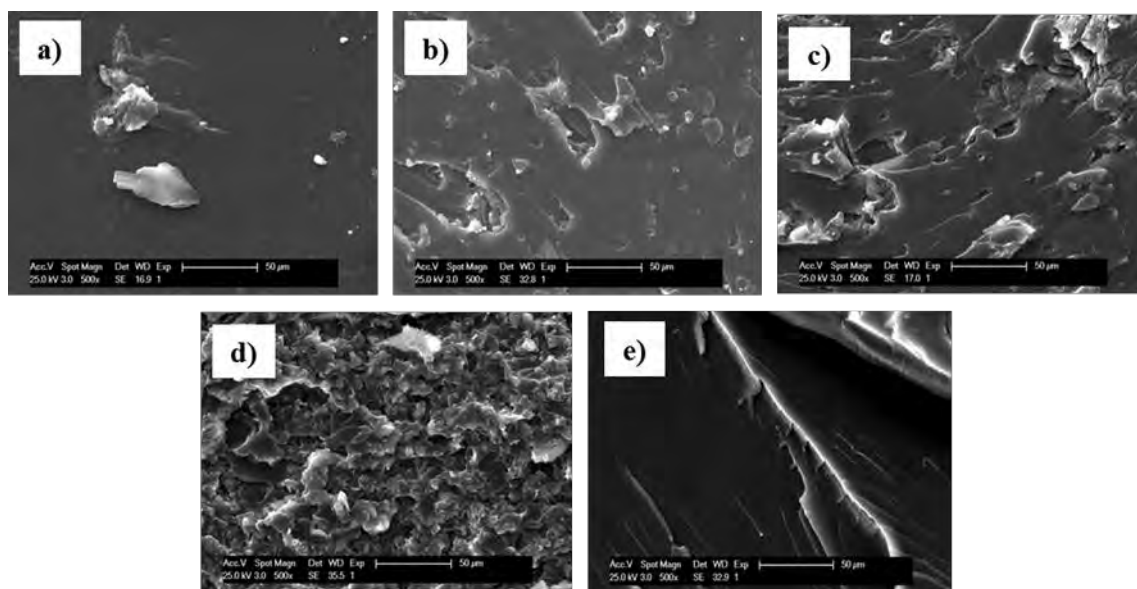


Figura III-2.- Imágenes SEM de la superficie de fractura del material compuesto epoxi/TRGO, cuya dispersión se preparó mediante: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos y d) Calandra; e) Resina pura.

La distribución espacial del TRGO en la resina se analizó además, mediante el mapeo por espectroscopía Raman. La recopilación de miles de espectros Raman en una ventana de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ determina distintos píxeles que generan una imagen final acorde a las distintas intensidades. Los picos de intensidad característicos, como se muestra en la Figura III-3, son la banda D $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al TRGO, y la banda $\sim 1113 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la resina epoxi. Las imágenes de mapeo están hechas en función de la relación de intensidades TRGO:epoxi ($I_{\text{TRGO}}:I_{\text{epoxi}}$), de tal forma que a mayor cantidad de TRGO, mayor será la relación, y el color en la barra de colores corresponderá a un azul oscuro (Figura III-4). Por su parte, zonas ricas en resina mostrarán un color rojo. Las imágenes corroboraron que el material compuesto preparado mediante dispersión del TRGO con calandra, era el que mostró la mejor dispersión, en el que predominan zonas con un relación TRGO:epoxi en torno a 0.5. Sin embargo, con el resto de las técnicas, no se observó una dispersión tan homogénea, localizándose zonas extremas que contienen sólo TRGO, o bien sólo resina epoxi.

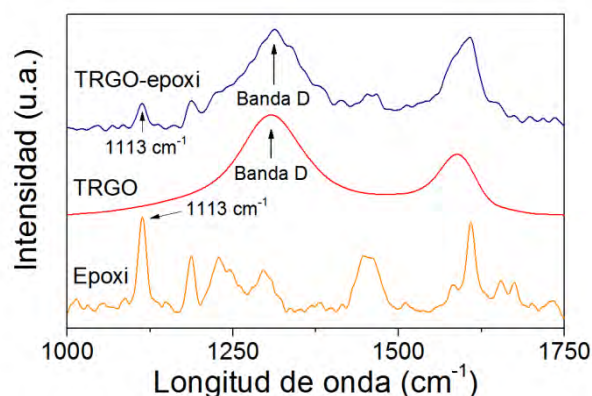


Figura III-3.- Espectros Raman de la resina, TRGO y del material compuesto resina epoxi/TRGO preparado por calandra.

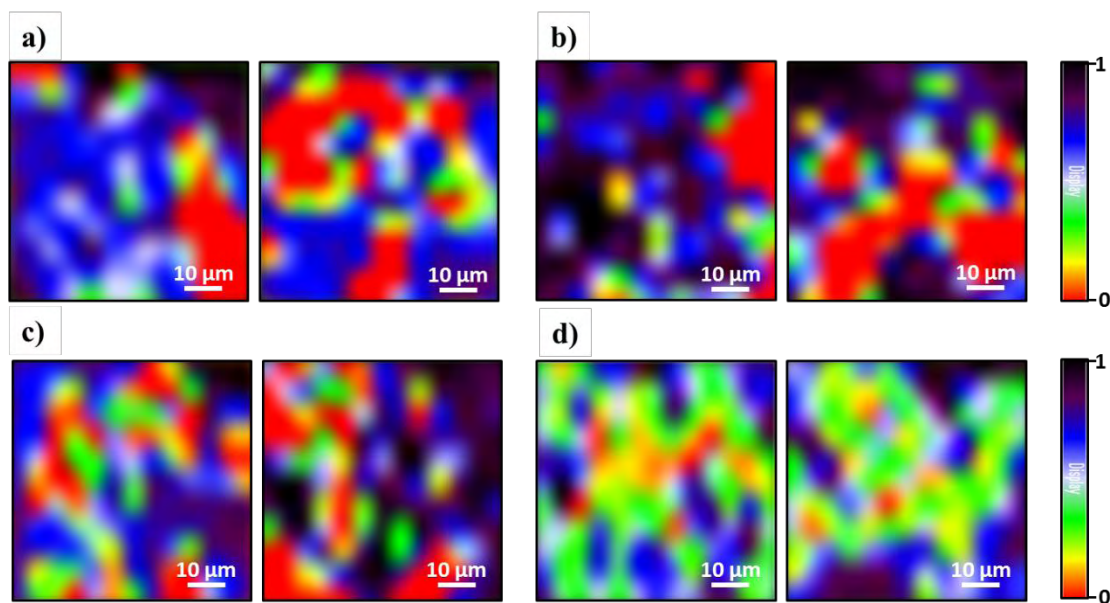


Figura III-4.- Imágenes de mapeo por espectroscopía Raman: a) Agitación mecánica; b) Ultra-Turrax; c) Punta de ultrasonidos y d) Calandra.

La dispersión del TRGO en la resina también se evaluó mediante medidas dieléctricas de los materiales ya curados, en estado sólido. La conductividad eléctrica en corriente alterna (AC) para materiales compuestos consta de dos términos como se indica en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{AC}^* = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad \text{Ecuación III-1}$$

donde σ_{DC} es la conductividad en corriente continua (DC), A es un factor pre-exponencial y s es un parámetro experimental con valores entre 0 y 1^{1, 10}. Para materiales aislantes $s = 1$.

La Figura III-5 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia para los distintos métodos de dispersión. La conductividad DC a 10⁻¹ Hz se determinan a partir de la Ecuación III-1 y los resultados se muestran en la Tabla III-1.

El fenómeno de la red de percolación eléctrica se alcanzó para todos los materiales compuestos, excepto en aquel en el que el TRGO se dispersó por agitación mecánica. No obstante, se observaron claras diferencias en el valor de la conductividad eléctrica del material en función de la técnica de dispersión utilizada. Así, el valor más alto de conductividad, 2.72×10⁻⁷, se obtuvo para el material preparado mediante mezclado por calandra, y es cinco órdenes de magnitud superior que el obtenido por ultrasonidos o Ultra-Turrax. Estos resultados corroboraron los análisis previos y se pudo concluir que el mezclado por calandra es el método más efectivo para dispersar homogéneamente el TRGO en la resina epoxi. Las

altas fuerzas de cizalla generadas durante el mezclado, permiten a las láminas de TRGO que se desenrollen y estiren dentro de la resina^{6, 11}. Cuanto mejor es la dispersión de las nanopartículas más fácilmente se creará una red de carga interconectada dentro de la resina, que bien por contacto o por efecto túnel generará caminos conductores de paso de corriente a través del material.

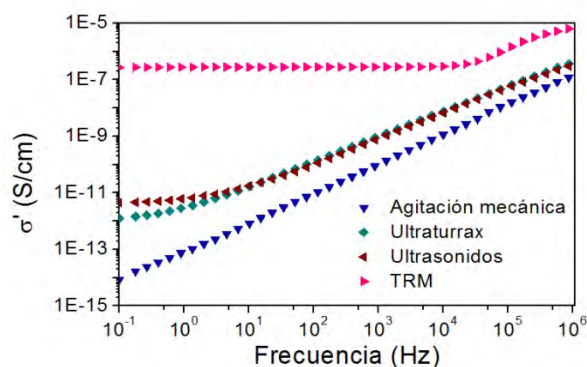


Figura III-5.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia de los materiales compuestos preparados por las distintas técnicas de dispersión aplicadas.

Para la preparación de todos los materiales compuestos resina epoxi/TRGO que se van a estudiar en esta Tesis, la dispersión del TRGO en la resina se llevará a cabo mediante mezclado por calandra, siguiendo el protocolo descrito en el capítulo II.

Tabla III-1.- Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para analizar el método de dispersión óptimo del TRGO en la resina epoxi.

Muestra	TRGO	Método	ϵ'	$\tan(\delta)$	σ' (S/cm)
D1	---	calandra	4.5	0.003	8.0×10^{-16}
D2	1.8	Agitación mecánica	10.8	---	8.37×10^{-15}
D3	1.8	Ultra-Turrax	26.7	---	1.25×10^{-12}
D4	1.8	Ultrasonidos	25.3	---	4.43×10^{-15}
D5	1.8	calandra	$>10^6$	---	2.72×10^{-7}

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

III.3. Monitorización en tiempo real de la reacción de curado y post-curado

Las propiedades físicas y mecánicas de un material compuesto basado en una resina epoxi dependen de las condiciones del proceso de curado y post-curado. Por lo tanto, es necesario analizar el comportamiento de las nanopartículas durante dicho proceso.

En la Figura III-6 se representa la variación de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia de muestras epoxi/TRGO curadas y post-curadas. Se apreció que la conductividad eléctrica del material disminuyó ligeramente durante el proceso de post-curado, pasando de 4.65×10^{-7} S/cm para la muestra curada a 2.72×10^{-7} S/cm para la muestra post-curada, lo que podría deberse a una posible decantación del TRGO durante la reacción de post-curado.

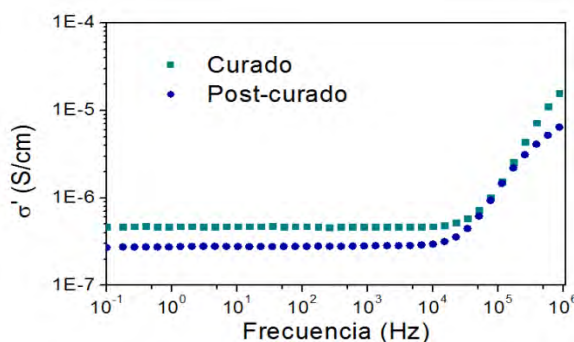


Figura III-6.- Conductividad eléctrica para muestras curadas y post-curadas.

Para entender este hecho, se analizaron las zonas superior e inferior de las probetas con un espesor de 1 mm, mediante difracción de rayos X (Figura III-7) y mapeo por espectroscopía Raman (Figura III-8). Los difractogramas de los materiales curados mostraron el pico de difracción característico de las láminas de TRGO a 26.2° a una intensidad muy pequeña. No obstante, no se observaron diferencias entre la zona superior e inferior de las probetas tanto de las muestras curadas como de las post-curadas, por lo que mediante esta técnica, no se apreció un efecto de decantación de las nanopartículas durante el proceso de post-curado.

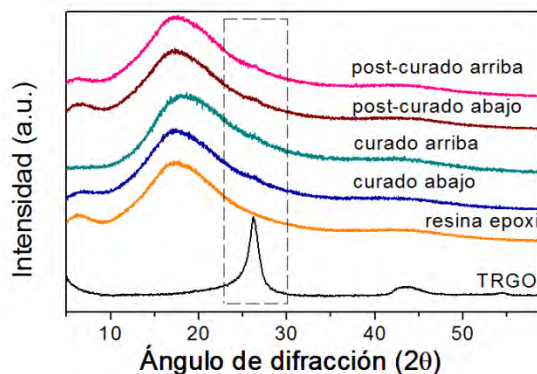


Figura III-7.- Difractograma de rayos X de la parte superior e inferior de las probetas de las muestras curadas y post-curadas.

Al analizar la morfología de los materiales compuestos por mapeo de espectroscopía Raman, se observaron ciertas diferencias entre la zona superior e inferior de las probetas. En la zona inferior se observaron regiones con una mayor población de nanopartículas en comparación con la zona superior de la probeta, lo que sugiere que el TRGO pudiese sufrir un proceso de decantación durante la reacción de post-curado. Esto tendría un efecto significativo en las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto.

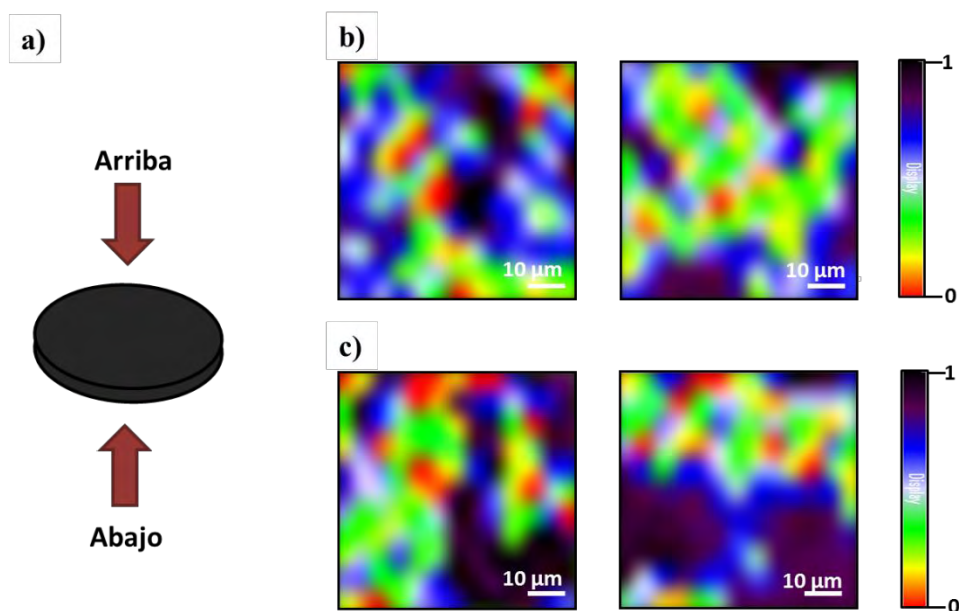


Figura III-8.- Probeta del material compuesto con 1.8 pcr de TRGO a); Imágenes de mapeo por Raman de una probeta post-curada: b) parte superior y c) parte inferior.

No existe información en la literatura acerca de la distribución o movilidad de las nanopartículas durante el proceso de curado y post-curado. Es curioso pensar que las nanopartículas pudiesen difundir durante el proceso de post-curado en un material altamente entrecruzado, en estado sólido. Por ello, para poder entender las propiedades finales de los nanocompuestos resina epoxi/TRGO, se estudió la reacción de curado y post-curado de los materiales mediante una monitorización en tiempo real por medidas de espectroscopía dieléctrica de banda ancha, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. La monitorización ayudará a explicar la dinámica molecular y los procesos químicos que tienen lugar en una resina durante la reacción de curado. Cualquier cambio, ya sea en la naturaleza de los componentes, como en el tratamiento de curado, tiene un efecto diferente en los procesos internos del material que se reflejan en una u otra respuesta dieléctrica. La viscosidad, y formación de la red de entrecruzamiento en la resina se correlacionan con la cinética de reacción y con la evolución de las propiedades dieléctricas¹²⁻¹³. Sin embargo, la mayoría de los trabajos reportados en la literatura¹⁴⁻¹⁸ estudian las propiedades dieléctricas mediante mediciones del material antes o después de los tratamientos de curado y postcurado, y no en tiempo real durante el proceso de curado, sin considerar los cambios y efectos creados dentro del material.

Para ello, se diseñó un programa de medida ajustable al protocolo de curado y post-curado llevado a cabo en estufa para hacer el proceso comparable, y así estudiar la evolución del material en tiempo real con respecto a sus propiedades dieléctricas.

a) Monitorización en tiempo real de la reacción de curado

Para entender la base de la monitorización de la reacción de curado, es necesario entender los procesos químicos que tienen lugar en una resina epoxi durante la reacción de entrecruzamiento. La química de la resina epoxi se basa en la reacción entre una resina de bajo peso molecular (Figura III-9) y un agente de curado que permite el entrecruzamiento con su correspondiente aumento del peso molecular. En este estudio, se utilizó un agente de curado tipo anhídrido que tiene la ventaja respecto a los ácidos, que éstos son menos solubles en la resina y liberan agua durante el curado, lo cual produce la espumación del producto.

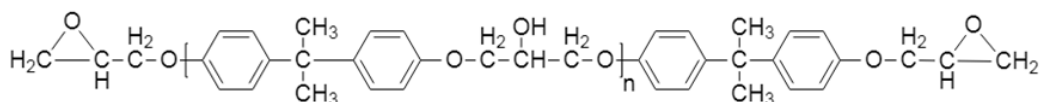


Figura III-9.- Estructura de la resina de diglicidil éter de bisfenol A.

El mecanismo de reacción es complejo, en el cuál compiten un abanico de reacciones de las cuales destacan mayoritariamente, la mono a) y di-esterificación b), y la eterificación c) (Figura III-10). Inicialmente, los grupos alcoholes secundarios u otros alcoholes alifáticos de la estructura de la resina actúan como iniciadores de la reacción, reaccionando con el anhídrido y formando un mono-éster. El ácido carboxílico reacciona con un grupo epoxi produciendo un di-éster y a su vez un nuevo grupo hidroxilo secundario. Además, se produce una reacción de eterificación con formación de un enlace β -hidroxí éter al reaccionar los grupos epoxi con los alcoholes secundarios.

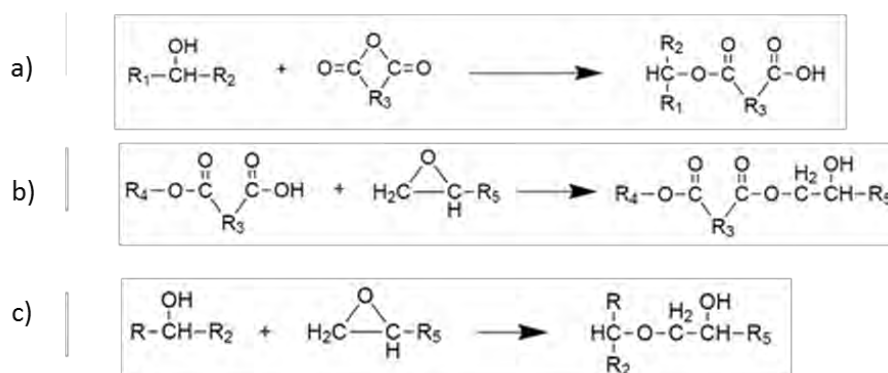


Figura III-10.- Reacciones químicas que tienen lugar durante la reacción de curado de una resina epoxi con un anhídrido: a) mono-esterificación; b) di-esterificación; y c) eterificación.

Desde el punto de vista de la monitorización en tiempo real del proceso de curado de una resina, los siguientes cambios son importantes:

1. A medida que avanza la reacción de curado, un líquido de bajo peso molecular se convierte inicialmente en un líquido viscoso de alto peso molecular. Posteriormente, a medida que se van produciendo los entrecruzamientos, se forma un sólido viscoso.
2. El proceso de curado cambia las funciones químicas y, por lo tanto, la distribución de los dipolos presentes en el material.

3. La reacción de curado se completa cuando se han consumido todos los grupos reactivos disponibles, pero eso no implica que no quede ningún grupo reactivo en la resina.

Para monitorizar la reacción de curado de una resina y predecir sus propiedades, se han utilizado diferentes técnicas convencionales. Entre ellas, el análisis dieléctrico parece ser el método más empleado y prometedor. Diferentes trabajos han demostrado la utilidad de las mediciones dieléctricas para monitorizar la reacción de curado de matrices termoestables^{12-13, 19-22}. Senturia y col.²⁰ revisaron varios métodos indirectos que se han empleado para analizar las relajaciones dieléctricas en los sistemas de curado. Zahouily y col.²² investigaron la cinética de la fotopolimerización catiónica y radical utilizando espectroscopía FT-IR y análisis dieléctrico. Para una formulación curable por ultravioleta, se estableció una correlación entre el grado de conversión del monómero durante la fotopolimerización y las propiedades dieléctricas del polímero obtenido. MacKinnon y col.²¹ estudiaron los cambios en las propiedades físicas durante y después de la reacción de curado de una mezcla basada en una resina epoxi con un poli (éter sulfona). Los autores concluyeron que el uso de mediciones dieléctricas durante la reacción de curado puede ser una herramienta muy útil para la caracterización morfológica de estructuras separadas por fases. Demostraron que a un alto contenido de termoplástico, próximo al 20 % en peso, aparece un proceso de relajación distinto, independiente del tiempo de curado, atribuido a la polarización de la fase termoplástica ocluida. Por su parte, Müller y col.²³ determinaron el grado de curado de resinas de formaldehído melamínico a partir de los cambios en la viscosidad iónica mediante medidas de espectroscopía dieléctrica. Los autores corroboraron estos resultados con los obtenidos por análisis mecano dinámico y calorimetría diferencial de barrido.

De la misma manera, se ha evaluado la reacción de curado de nanocompuestos de resina epoxi con organoarcillas, parcialmente curados. Preda y col.²⁴ investigaron el efecto del tratamiento de post-curado sobre la respuesta dieléctrica de muestras dieléctricamente estables. En concreto, estudiaron los fenómenos de conducción y polarización de electrodos observados a bajas frecuencias y el efecto de la absorción de agua sobre el comportamiento dieléctrico del nanocompuesto. Por otro lado, Polansky y col.²⁵ desarrollaron un sistema de medición portátil mediante espectroscopía de impedancia, simulando condiciones industriales, para la monitorización en tiempo real de la reacción de curado y post-curado de materiales compuestos de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio. Jacobsen y col.²⁶ cuantificaron el estado de tensión residual que se acumula durante la reacción de curado en un material compuesto de epoxi/fibra de vidrio de malla corta, y Kim y col.²⁷⁻²⁸ establecieron una

correlación entre las propiedades dieléctricas y las transiciones clave de la reacción de curado, como la gelificación y la vitrificación, para preimpregnados de resina epoxi/fibra de carbono mediante espectroscopía de impedancia. Según McIlhagger y col.²⁹, el uso de medidas dieléctricas se ha visto limitado por la poca disponibilidad de sensores e instrumentos robustos adecuados para el entorno industrial. En línea con esta afirmación, la mayoría de los estudios aquí reportados han desarrollado sistemas de medición alternativos con sensores montados en herramientas hechos a medida.

A pesar de estas investigaciones, establecer una correlación entre la cinética de curado y los diferentes parámetros dieléctricos, sigue siendo un objetivo de máximo interés³⁰⁻³¹. Además, a nuestro conocimiento, no se han estudiado aún las etapas de curado y post-curado en nanocompuestos de resina epoxi/grafeno. Por lo tanto, el objetivo es comprender las reacciones químicas que tienen lugar en un nanocompuesto epoxi/grafeno durante las reacciones de curado y post-curado, mediante mediciones en tiempo real por espectroscopía dieléctrica de banda ancha, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. Para ello, se ha diseñado un protocolo de medición en tiempo real sistemático que simula el curado industrial y los ajustes de post-curado, y que utiliza un espectrómetro dieléctrico de banda ancha comercial, en lugar de utilizar dispositivos hechos a medida. Esta metodología servirá de manera fiable para que los fabricantes e industrias controlen el proceso de curado de una resina termoestable y poder asegurar las condiciones de la reacción de curado sugeridas.

La monitorización en tiempo real de las propiedades dieléctricas y de las reacciones químicas que tienen lugar durante la reacción de curado, se midieron acorde al programa diseñado para simular de forma reproducible el tratamiento térmico de curado y post-curado de los sistemas epoxi (Figura III-11). El material se calienta desde temperatura ambiente a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, manteniéndose a esa temperatura durante 4 horas. Posteriormente, se calienta hasta 140 °C a 2 °C/min y se mantiene durante 8 horas. En una última etapa, el material se enfría hasta temperatura ambiente a una velocidad de 2 °C/min. Simultáneamente, distintas probetas son curadas y post-curadas en una estufa con igual protocolo para su posterior caracterización.

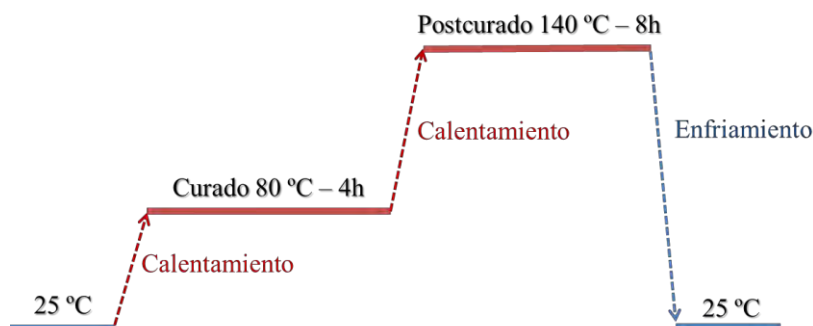


Figura III-11.- Programa de curado y post-curado usado para la monitorización en tiempo real por las diferentes técnicas espectroscópicas.

i) *Monitorización en tiempo real por espectroscopía dieléctrica de banda ancha*

Para poder llevar a cabo las medidas dieléctricas y evitar daños al equipo por posibles pérdidas de material, se diseñó una celda de contención del correspondiente sistema epoxi (Figura III-12.a). La pieza más importante de la celda es la corona de silicona (Figura III-12.b), material inerte y aislante, cuyas dimensiones son: diámetro exterior de 20 mm, diámetro interior de 11 mm, y una altura de 5 mm.

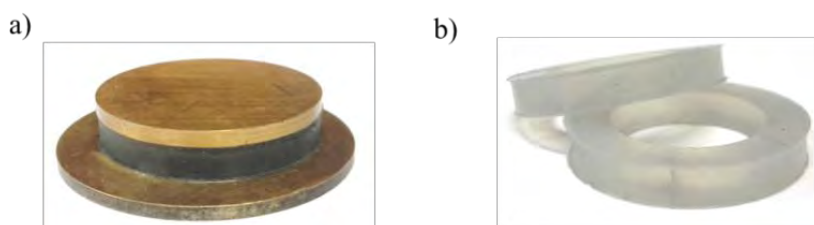


Figura III-12.- a) Celda dieléctrica para medidas de propiedades dieléctricas durante la reacción de curado y post-curado de la resina epoxi.; b) Coronas de silicona.

El aro de silicona se procesó a partir de una silicona comercial con peróxido de dicumilo como agente de vulcanización en un mezclador de rodillos (Comerio Ercole MGN-300S) durante 30 min. Posteriormente, el material se vulcanizó a 160 °C y a 200 bar de presión durante 12 min en una prensa hidráulica Gumix TP300/450/1, en un molde diseñado a medida (Figura III-13). El tiempo óptimo de vulcanización se determinó previamente en un analizador de procesos de caucho (Alpha Technologies RPA2000), con un disco oscilatorio con una amplitud de 1°, donde se obtuvo la curva de vulcanización a 160 °C.

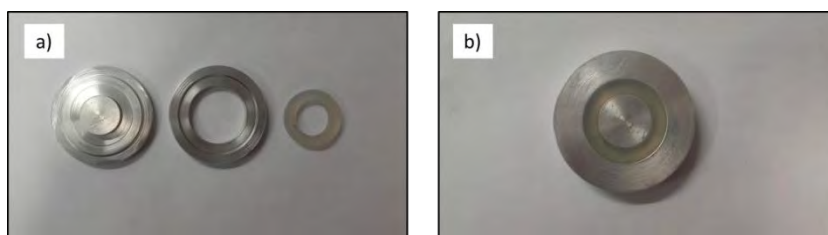


Figura III-13.- a) Molde desmontado de aluminio, y aro de silicona en su derecha; b) Montaje de molde y silicona.

La celda consta además, de dos electrodos de 2 mm de espesor y 10 mm de diámetro, entre los cuales se depositó el nanofluido sin curar, con un espesor de 1 mm y una corona circular de poliimida (kapton) para evitar posible cortocircuito por contacto entre electrodos durante el transcurso de las medidas dieléctricas. Como medida de prevención se utilizaron dos electrodos más, uno que sirve de tapa del continente, y otro como soporte de la celda, ambos con un espesor de 2 mm, y diámetros de 30 y 40 mm, respectivamente. El montaje viene detallado en la siguiente figura:

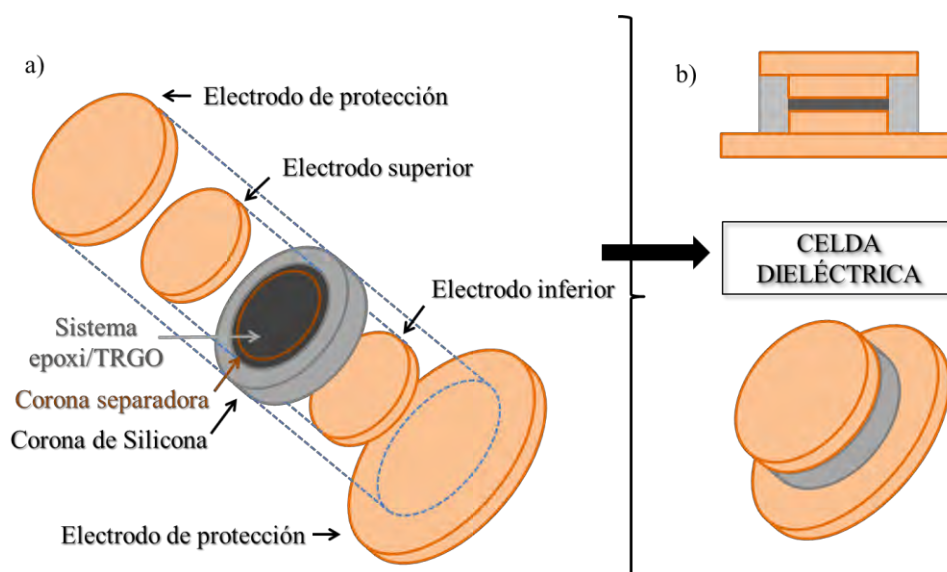


Figura III-14.- a) Esquema del diseño de la celda dieléctrica y b) Corte transversal de la celda dieléctrica para un sistema de resina epoxi/TRGO.

Desde un punto de vista dieléctrico, la reacción de curado de una resina está dominada por dos mecanismos diferentes, la migración de iones o moléculas cargadas, que depende de la viscosidad del sistema, y la respuesta dipolar asociada a los movimientos de la cadenas que

empiezan a entrecruzar²⁰. La mayoría de los sistemas de curado comerciales contienen pequeñas cantidades, partes por millón, de especies iónicas como Na^+ y Cl^- que se generan durante la síntesis de la resina pre-polímero^{12-13, 22}. El movimiento traslacional de estos iones dará lugar a una respuesta dieléctrica que dominará la respuesta molecular dipolar cuando el sistema se encuentre en su estado inicial, estado líquido. En consecuencia, dos magnitudes dieléctricas son de especial interés, la conductividad iónica y la permitividad imaginaria o de pérdidas. La conductividad es quizás, la prueba más útil para determinar la reacción de curado de una resina, ya que para la mayoría de los polímeros, la conductividad o su recíproca, la resistividad, está relacionada con la viscosidad del sistema¹². Por su parte, la permitividad de pérdidas permite monitorizar el proceso de relajación que tiene lugar durante la vitrificación de la resina.

En una curva típica de curado, la muestra comienza con relativos bajos valores de permitividad y conductividad, que inicialmente aumentan al aplicar temperatura debido a una disminución de la viscosidad del sistema, que posteriormente, desciende por el efecto del curado^{12-13, 20}. En nuestro estudio, las medidas comenzaron directamente a la temperatura de curado, y de este modo, el efecto del curado domina sobre los efectos térmicos, lo que disminuye la conductividad eléctrica, como se aprecia en la Figura III-15. Además, se observa que el pico de la permitividad imaginaria se desplaza a menores frecuencias a medida que aumenta el tiempo de curado. Este pico está asociado a la relajación α atribuido a la temperatura de transición vítrea de la resina, como se demostrará posteriormente, e indica un aumento de la T_g del sistema con el tiempo de curado^{12, 20}. A medida que avanza la reacción de curado, la red se vuelve altamente entrecruzada, se restringe la movilidad molecular de las cadenas y esto se refleja en un aumento del tiempo de relajación dipolar de la resina. La desaparición del pico alrededor de las 3 horas de reacción, indica que la resina ha vitrificado. Este comportamiento se confirma con la reducción de la conductividad eléctrica, pues ambas magnitudes dieléctricas se relacionan entre sí, a partir de la ecuación III-2, así como con el movimiento iónico y con la viscosidad^{19, 31}. Durante la reacción de curado, la movilidad de los iones o moléculas cargadas, así como la rotación de los dipolos se va restringiendo con el aumento de la viscosidad²⁰ (Figura III-15c).

$$\sigma = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \quad \text{Ecuación III-2}$$

donde σ es la conductividad iónica, ε'' es la permitividad imaginaria, ε_0 es la permitividad en el vacío, y ω es la frecuencia angular. Por tanto, la permitividad imaginaria como la

conductividad iónica son buenos indicadores de los cambios de la viscosidad en el proceso de curado.

La incorporación de una carga conductora determina un cambio de comportamiento en la evolución de las magnitudes dieléctricas durante la reacción de curado. El aporte de la conductividad eléctrica del TRGO enmascara el movimiento iónico de la resina por lo que no es posible detectar la relajación del sistema en las curvas de permitividad imaginaria (Figura III-15.b). Por su parte, las curvas de conductividad muestran un desplazamiento del pico a menores frecuencias a medida que aumenta el tiempo de curado, alcanzándose un plateau de percolación a las 2 horas de reacción, generado por la inclusión del TRGO. Esto indica que el TRGO acelera el proceso de entrecruzamiento de la resina (Figura III-15.d).

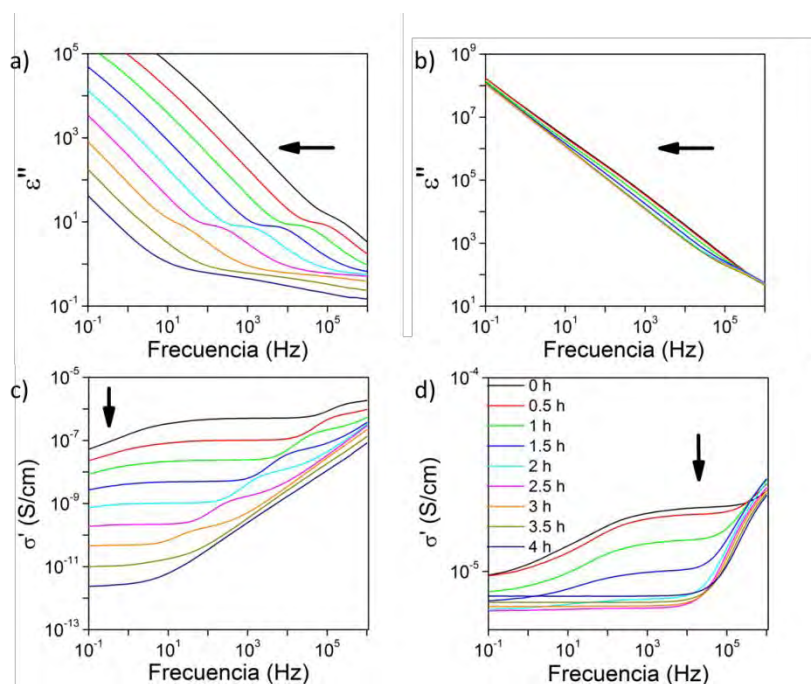


Figura III-15.- Evolución de las propiedades dieléctricas durante la reacción de curado: a), c) resina epoxi; b) y d) sistema epoxi/TRGO (las flechas indican la evolución cada 30 minutos).

Para corroborar que la relajación que se observa en las curvas de permitividad se debe a relajación α asociada a la temperatura de transición vítrea de la resina, se realizó un estudio tridimensional de las magnitudes dieléctricas del material, en estado curado y post-curado con respecto a la temperatura y frecuencia (Figura III-16). En la resina sin cargar, se observó la presencia de la relajación α en el rango de temperatura analizado, lo que demuestra que la

transición que se observa en la Figura III-16 se debe a la transición vítrea de la resina. Ésta se desplaza hacia frecuencias mayores a medida que aumenta la temperatura, lo que indica que requiere menos tiempo para que se produzca el proceso de relajación segmental del material³²⁻³³. Este comportamiento se observó claramente tanto en la resina epoxi en estado curado y post-curado, siendo el rango de T_g mayor en el caso del post-curado debido a su mayor grado de entrecruzamiento.

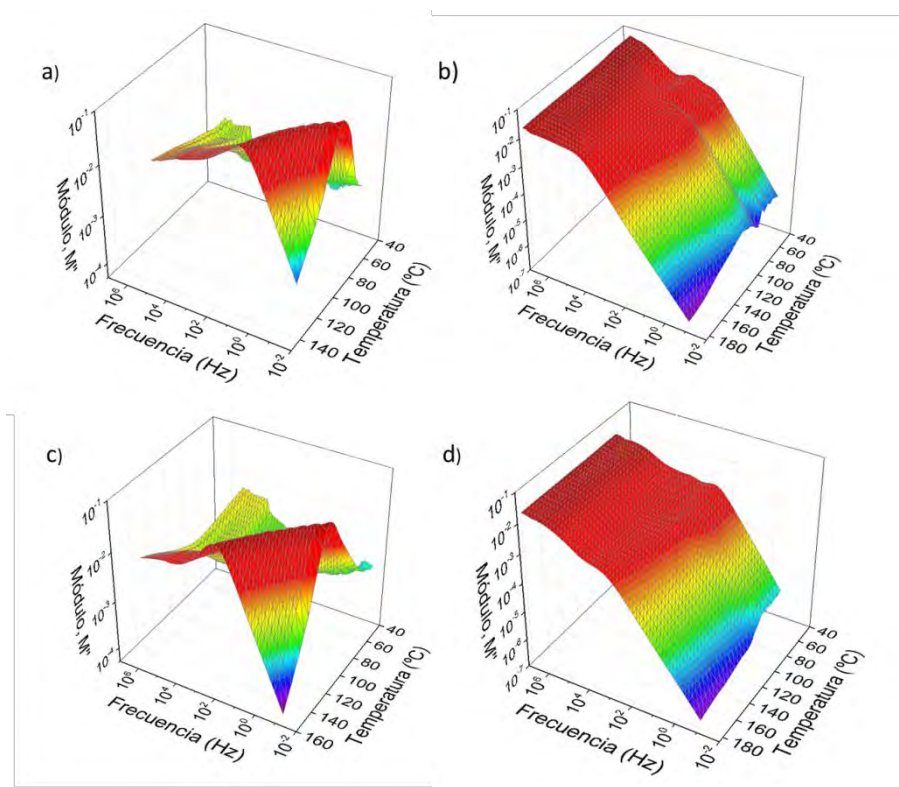


Figura III-16.- Estudio tridimensional de las magnitudes dieléctricas del material curado (superior) y post-curado (inferior): a y c) Resina epoxi; b y d) Sistema epoxi/TRGO.

Sin embargo, se observó un comportamiento diferente en el sistema resina epoxi/TRGO, ya que la relajación segmental permanece prácticamente enmascarada por la alta conductividad eléctrica aportada por el TRGO. Esto se puede observar de forma más clara con una representación 2D de la permitividad de pérdidas y del módulo imaginario (Figura III-17).

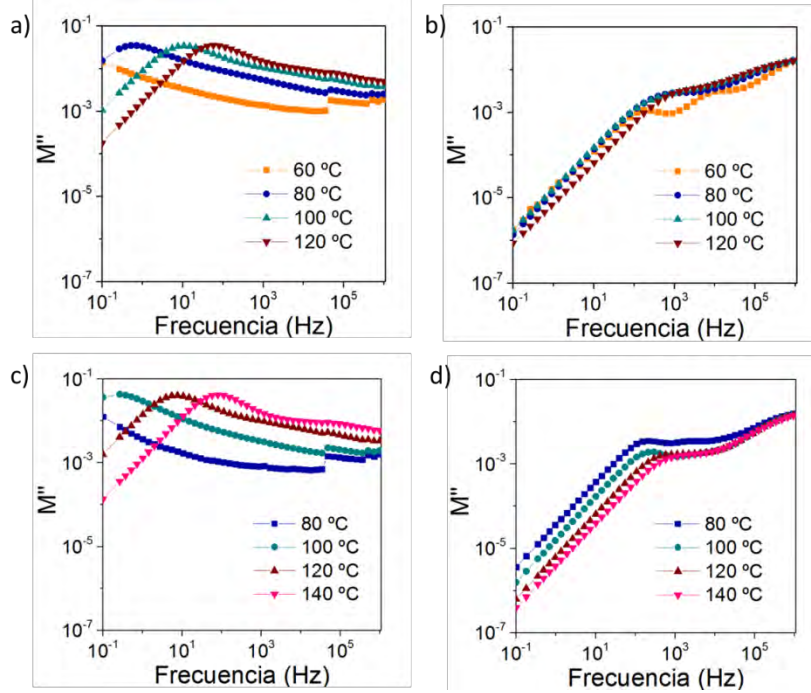


Figura III-17.- Efecto de la temperatura en las magnitudes dieléctricas del material curado (superior) y post-curado (inferior): a) y c) resina epoxi y b) y d) sistema epoxi/TRGO.

La Figura III-18 representa la evolución de la permitividad imaginaria y de la conductividad eléctrica en función del tiempo a diferentes frecuencias obtenidas por espectroscopía dieléctrica. A partir de estos resultados y mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones³⁴ es posible determinar el grado de conversión de dichas magnitudes dieléctricas en función del tiempo (Figura III-19). Los datos se tomaron a 10^4 Hz para evitar el efecto de la polarización interfacial.

$$\alpha_{\varepsilon}(t) = \frac{(\log(\varepsilon''_0) - \log(\varepsilon''_t))}{(\log(\varepsilon''_0) - \log(\varepsilon''_{max}))} \quad \text{Ecuación III-3}$$

$$\sigma_{\sigma}(t) = \frac{(\log(\sigma''_0) - \log(\sigma''_t))}{(\log(\sigma''_0) - \log(\sigma''_{max}))} \quad \text{Ecuación III-4}$$

donde ε''_0 es la permitividad imaginaria al comienzo del curado, ε''_t es la permitividad a tiempo t de curado, y ε''_{max} es la permitividad a t máximo. A su vez, σ''_0 es la conductividad al comienzo del curado, σ''_t es la conductividad a tiempo t de curado, y σ''_{max} es la conductividad eléctrica a t máximo.

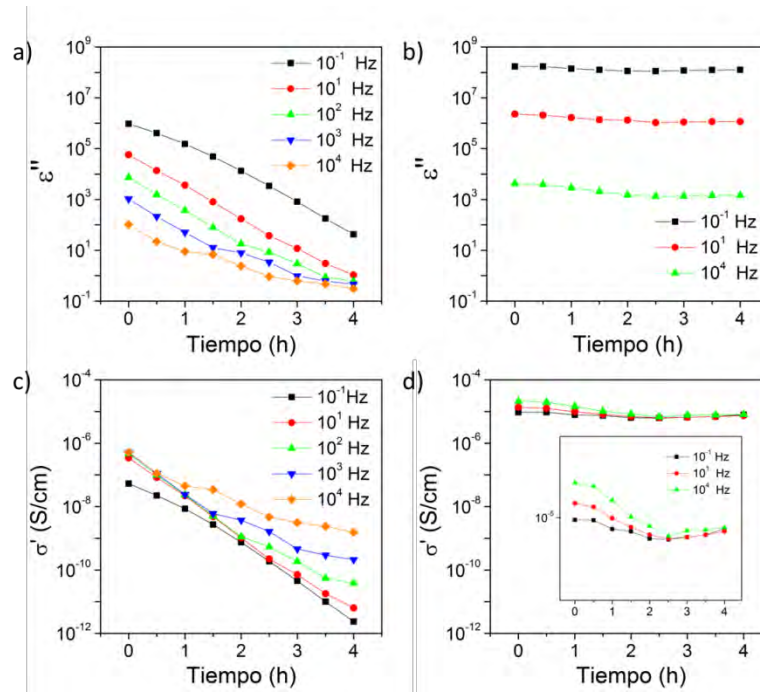


Figura III-18.- Evolución de las propiedades dieléctricas con el tiempo: a) y c) Sistema epoxi; b) y d) Sistema epoxi/TRGO a diferentes frecuencias seleccionadas.

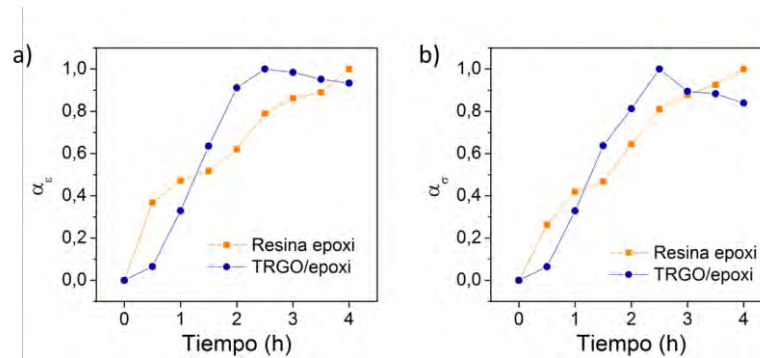


Figura III-19.- Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por espectroscopía dieléctrica: a) permitividad de pérdidas; b) conductividad eléctrica. (Los valores se tomaron a 10^4 Hz).

Inicialmente, la reacción de curado se produce más rápidamente en la resina epoxi sin cargar, alcanzando cerca del 50 % de conversión en la primera hora de reacción, sin embargo, a partir de este momento, la reacción de entrecruzamiento se acelera en el sistema con TRGO, alcanzándose prácticamente el 100 % del curado de la resina a las 2 horas de reacción. En el caso de la resina sin cargar, la reacción progresa gradualmente con el tiempo hasta las 4 horas de reacción.

ii) *Monitorización en tiempo real por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*

La evolución de la reacción de curado con el tiempo se monitorizó en tiempo real mediante medidas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, observando las intensidades de las bandas espectrales de FT-IR específicas (Figura III-20). La reacción de curado disminuye la concentración de los grupos funcionales asociados con los monómeros de los materiales de partida, así como la aparición de nuevas bandas debido a la formación de grupos éster y éter. Las principales bandas de IR de la resina epoxi se localizan a 1250 cm^{-1} y 1035 cm^{-1} (vibraciones aromáticas del grupo C-O) y a 1510 cm^{-1} (vibración del enlace C=C del anillo bencénico), mientras que las del anhídrido se localizan a 1860 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} (vibraciones del grupo C=O) y a 1227 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} (vibraciones del grupo C-O)³⁵.

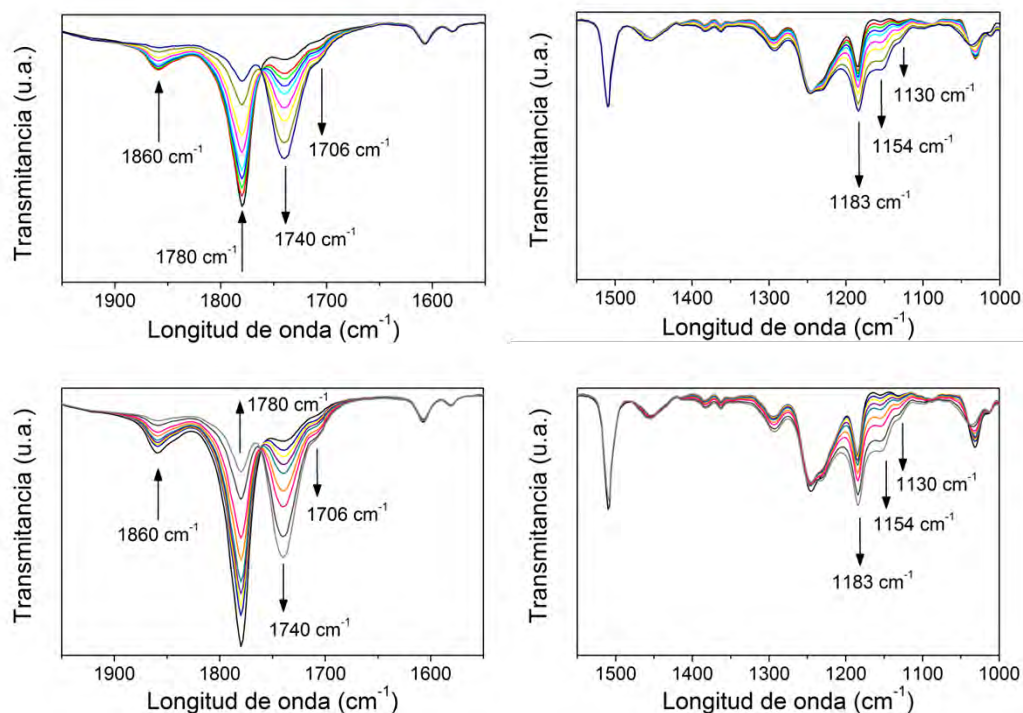


Figura III-20.- Evolución en tiempo real de la reacción de curado mediante FT-IR: resina epoxi (superior) y sistema epoxi/TRGO (inferior) (las flechas indican la aparición o desaparición de los principales grupos funcionales).

Los grupos anhídridos pertenecientes al agente de curado se van consumiendo a medida que reaccionan con los grupos hidroxilos de la resina durante el tratamiento térmico, formando

grupos ésteres y éteres. Esto se refleja en la disminución de sus picos característicos, tanto en la resina pura como en el material compuesto, así como la aparición de un nuevo pico de gran intensidad a 1740 cm^{-1} correspondiente a la formación de enlaces ésteres a partir de reacciones de mono y di-esterificación³⁶⁻³⁷, y otros dos picos de menor intensidad a 1183 cm^{-1} y 1154 cm^{-1} asignados a la formación de grupos éteres³⁶. Las reacciones de esterificación y eterificación compiten entre sí durante el entrecruzamiento de la resina, pero la reacción de eterificación es menos efectiva, ocurre en menor grado y a etapas más tardías.

Para seguir la evolución de la reacción de curado y calcular el grado de conversión, nos hemos centrado en la variación de la banda del endurecedor a 1780 cm^{-1} y en la banda a 1740 cm^{-1} correspondiente a los grupos éster que se van formando a medida que avanza la reacción de curado. No obstante, el análisis cuantitativo de la aparición del grupo éster es complicado debido a las dificultades asociadas a la formación de uniones hidrógeno, que pueden ocurrir durante la formación de las interacciones inter e intramoleculares en la resina³⁸⁻³⁹. Para calcular el grado de conversión, es necesario normalizar la intensidad de las bandas a 1780 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} , dividiéndole por una banda de referencia, a 1510 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=C del anillo aromático de la resina, cuya intensidad no varía durante la reacción de curado:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{I(t)/I_{1510}(t)}{I(0)/I_{1510}(0)} \quad \text{Ecuación III-5}$$

Donde $I(t)$ y $I(0)$ corresponden a la intensidad de cada una de las bandas a tiempo t y al inicio de la reacción, respectivamente. La Figura III-21 muestra el grado de conversión en función del tiempo de reacción. Se observó que la reacción de curado es relativamente rápida, alcanzando una conversión del 60 % en aproximadamente 2 horas, posteriormente, se ralentiza debido probablemente a una menor movilidad de los grupos reactivos a medida que se produce el entrecruzamiento de la resina. No se observó un efecto significativo del TRGO, ambos sistemas muestran la misma tendencia en el grado de conversión de la reacción.

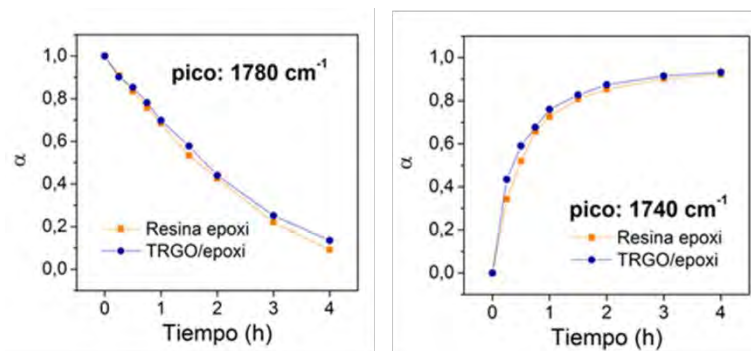


Figura III-21.- Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por FTIR.

iii) Monitorización en tiempo real por espectroscopía Raman

Por último, la reacción de curado se monitorizó en tiempo real por espectroscopía Raman. En este caso, sólo se pudo estudiar la reacción de curado de la resina epoxi ya que la alta conductividad del TRGO impidió la identificación de las bandas. Los espectros a diferentes longitudes de onda, se muestran en la Figura III-22.

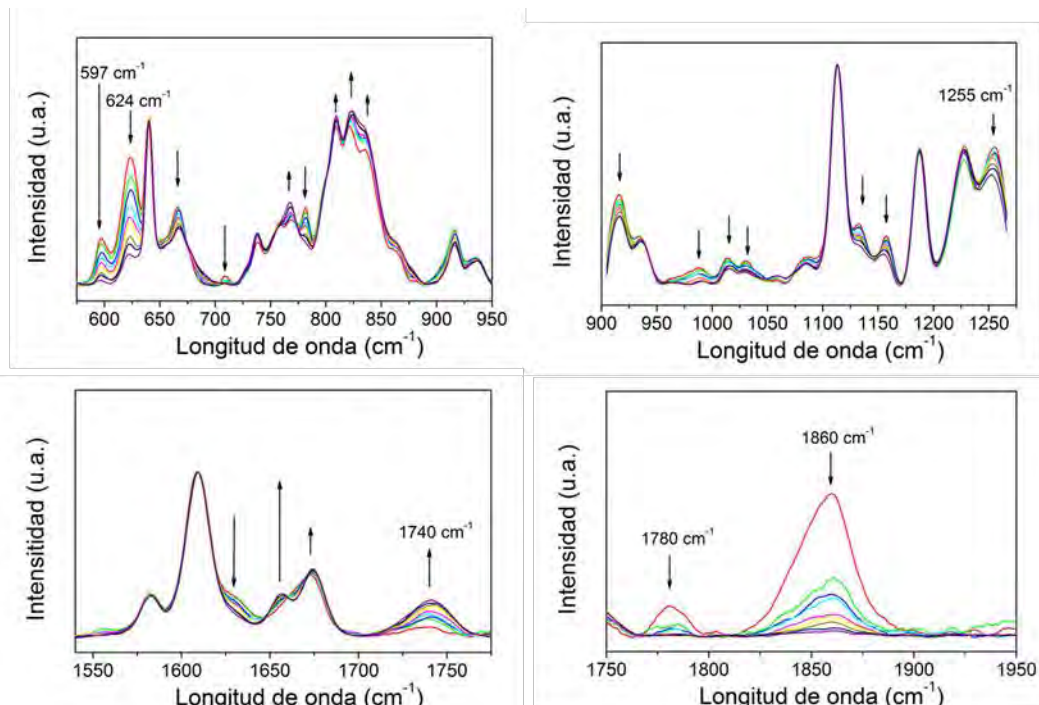


Figura III-22.- Evolución de los espectros Raman de la resina epoxi a diferentes rangos de longitudes de onda (las flechas indican la aparición o desaparición de las bandas).

En los espectros se identifican distintas bandas que aparecen y desaparecen durante la reacción de curado pero al igual que en la monitorización por FT-IR, nos centramos en las bandas con mayor intensidad. En concreto, la banda a 1780 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo de los anillos del anhídrido, que va desapareciendo a medida que reacciona con los grupos hidroxilos presentes en la resina, y el nuevo pico localizado a 1740 cm^{-1} asociado a los grupos éster, que aumenta en intensidad a medida que avanza el entrecruzamiento de la resina.

El grado de conversión de la reacción de curado, se calculó normalizando la intensidad de las bandas a 1780 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} , dividiéndole por una banda de referencia, a 1609 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=C del anillo aromático, cuya intensidad no varía durante la reacción de curado:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{I(t)/I_{1609}(t)}{I(0)/I_{1609}(0)} \quad \text{Ecuación III-6}$$

Donde $I(t)$ y $I(0)$ corresponden a la intensidad de cada una de las bandas a tiempo t y al inicio de la reacción, respectivamente. El grado de conversión de la reacción, es muy rápida en la primera hora, ralentizándose a partir de las 2 horas, lo que indica una menor movilidad de los grupos reactivos a medida que se produce el entrecruzamiento de la resina (Figura III-23). Estos resultados corroboran la monitorización de la reacción de curado observada por espectroscopía infrarroja.

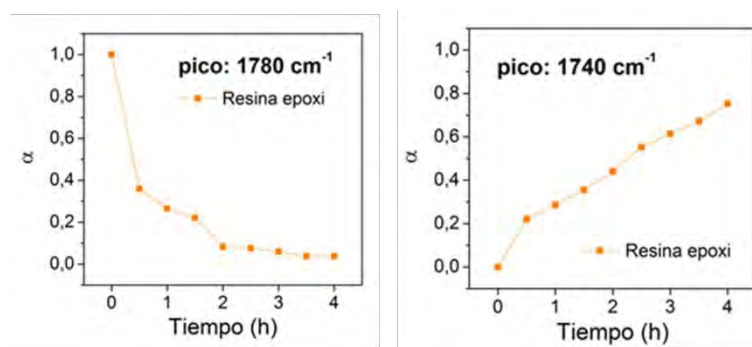


Figura III-23.- Grado de conversión de la reacción de curado monitorizado por espectroscopía Raman.

b) Monitorización en tiempo real de la reacción de post-curado

Se evaluó la variación de las magnitudes dieléctricas, permitividad imaginaria y conductividad eléctrica durante la reacción de post-curado mediante su monitorización en tiempo real por espectroscopía dieléctrica de banda ancha (Figura III-24). En general, el tratamiento térmico de post-curado aumenta la temperatura de transición vítrea y mejora las propiedades mecánicas de la resina. A medida que se alcanza la temperatura de post-curado, y nos encontramos por encima de la T_g de la resina, ésta empieza a reblandecer, y las magnitudes dieléctricas aumentan con respecto al material medido a temperatura ambiente. El tratamiento térmico facilita la difusión de los grupos reactivos que durante el proceso de curado no han entrecruzado.

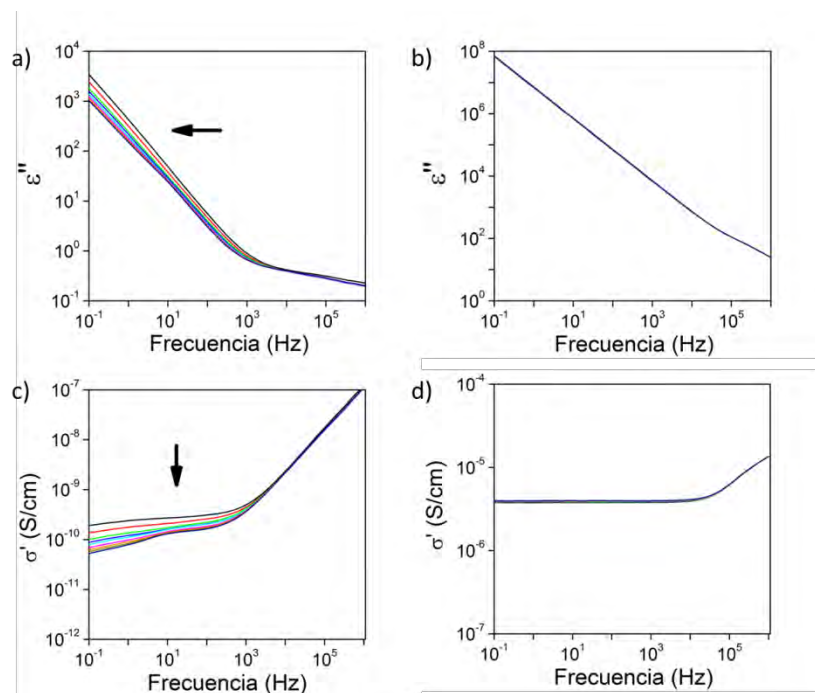


Figura III-24.- Evolución de las magnitudes dieléctricas durante la reacción de post-curado de: a) y c) resina epoxi; b) y d) sistema epoxi/TRGO (las flechas indican la evolución de la reacción).

Una vez que se ha alcanzado la temperatura de post-curado, 140 °C, el movimiento de las cadenas va siendo cada vez más restringido, lo que desplaza la permitividad imaginaria a menores frecuencias y disminuye ligeramente la conductividad eléctrica de la resina (Figura III-25). En el caso del sistema resina epoxi/TRGO, la conductividad eléctrica disminuye

ligeramente durante la reacción de post-curado, debido probablemente a la decantación del TRGO.

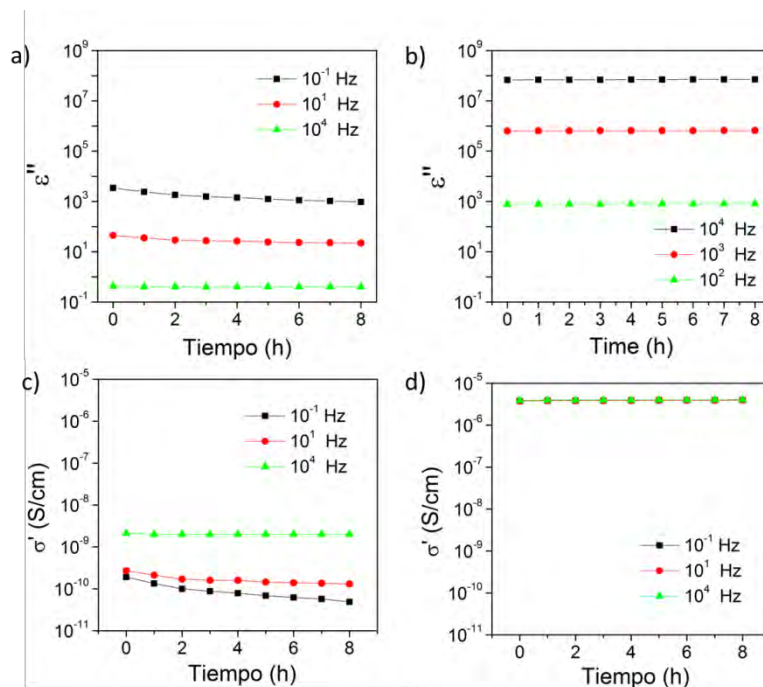


Figura III-25.- Evolución de las magnitudes dieléctricas con el tiempo en: a); c) la resina epoxi y b); d) el sistema epoxi- TRGO durante el tratamiento de post-curado

Se puede concluir que durante la reacción de curado, la contribución iónica en la resina epoxi sin cargar está afectada por el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, y el aumento de la viscosidad del sistema (Figura III-26). Esto conlleva a una disminución paulatina de la conductividad eléctrica. A medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura de post-curado, el material reblandece, y se facilita el movimiento dipolar de las cadenas, aumentando la conductividad eléctrica del sistema. Posteriormente, durante la reacción de post-curado, no se aprecian cambios significativos en la conductividad del material, debido a la alta densidad de entrecruzamiento de la resina.

En el caso del sistema resina epoxi/TRGO, la elevada conductividad eléctrica del TRGO enmascara la conductividad iónica de la resina, y por eso, la conductividad del sistema prácticamente no varía durante ambas reacciones, curado y post-curado, si bien se observó que la conductividad es ligeramente menor en las muestras post-curadas, debido probablemente a un efecto de la decantación del TRGO durante la reacción de post-curado.

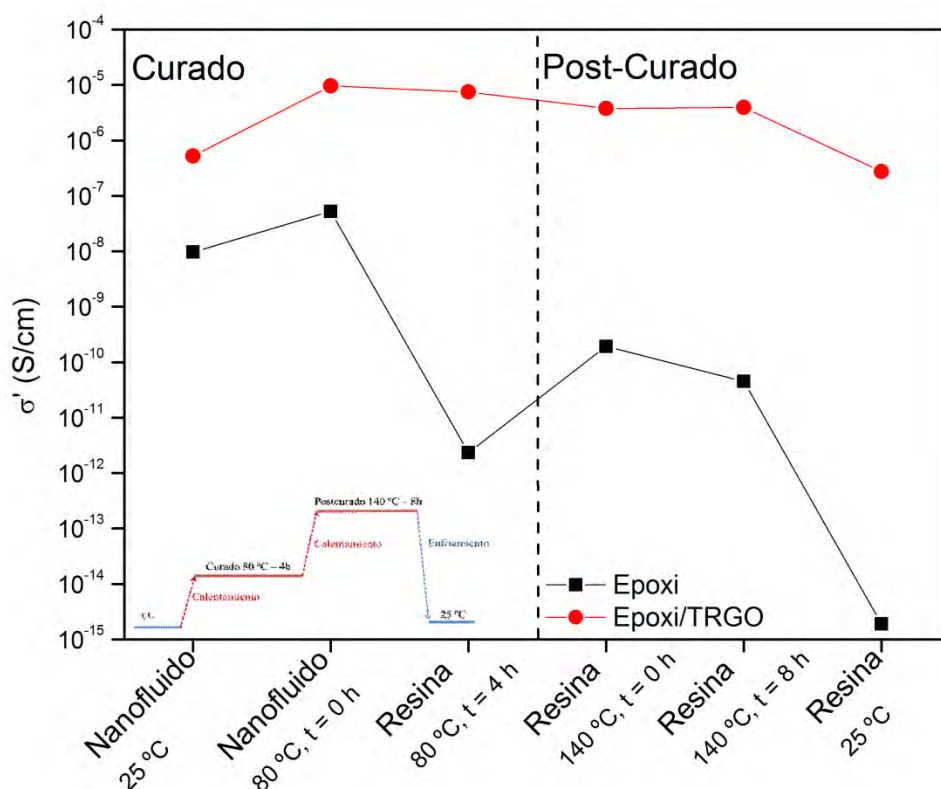


Figura III-26.- Variación de la conductividad eléctrica en las distintas etapas del tratamiento térmico: a) Resina epoxi; b) Sistema epoxi/TRGO.

III.4. Conclusiones

Se ha demostrado que el mezclado por calandra es la técnica más efectiva para dispersar el TRGO en una resina epoxi, debido a la alta cizalla que origina, y por ello, será la técnica utilizada para dispersar las cargas en todos los materiales estudiados en esta Tesis.

Se ha diseñado por primera vez, un protocolo para la monitorización en tiempo real del tratamiento isotérmico de curado y post-curado para sistemas de resina epoxi/TRGO curadas con anhídrido, mediante tres técnicas espectroscópicas, espectroscopía dieléctrica de banda ancha, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. La monitorización de la reacción de curado de una resina por medidas dieléctricas se basa en un proceso molecular y es posible por la presencia de dos mecanismos diferentes, la migración de iones o moléculas cargadas, que depende de la viscosidad del sistema, y la respuesta dipolar asociada a los movimientos de la cadenas durante la reacción de entrecruzamiento. Por su parte, la monitorización por espectroscopía infrarroja y Raman se basa en la aparición y desaparición de bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en el sistema,

por las reacciones químicas que tienen lugar durante la reacción de curado de una resina epoxi.

Es difícil correlacionar los resultados por las diferentes técnicas espectroscópicas, pero en general, se puede concluir que la reacción de curado se produce rápidamente en los primeros estadios y posteriormente, se ralentiza a medida que disminuye el movimiento de las cadenas debido a la reacción de entrecruzamiento. Por su parte, el TRGO tiende a acelerar el proceso de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

III.5. Bibliografía

1. Martín-Gallego, M.; Hernández, M.; Lorenzo, V.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.; Sangermano, M., Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers. *Polymer* **2012**, 53 (9), 1831-1838.
2. Sánchez-Hidalgo, R.; Yuste-Sánchez, V.; Verdejo, R.; Blanco, C.; López-Manchado, M.; Menéndez, R., Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites. *European Polymer Journal* **2018**, 101, 56-65.
3. Martín-Gallego, M.; Yuste-Sánchez, V.; Sánchez-Hidalgo, R.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A., Epoxy nanocomposites filled with carbon nanoparticles. *The Chemical Record* **2018**, 18, 928-939.
4. Vázquez-Moreno, J.; Yuste-Sánchez, V.; Sánchez-Hidalgo, R.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A.; Fernández-García, L.; Blanco, C.; Menéndez, R., Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal* **2017**, 93, 1-7.
5. Prolongo, S.; Burón, M.; Gude, M.; Chaos-Morán, R.; Campo, M.; Ureña, A., Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2008**, 68 (13), 2722-2730.
6. Prolongo, S.; Jiménez-Suárez, A.; Moriche, R.; Ureña, A., In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology* **2013**, 86, 185-191.
7. Moriche, R.; Prolongo, S.; Sánchez, M.; Jiménez-Suárez, A.; Sayagués, M.; Ureña, A., Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods. *Composites Part B: Engineering* **2015**, 72, 199-205.
8. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.-Z.; Koratkar, N., Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano* **2009**, 3 (12), 3884-3890.

9. Zaman, I.; Phan, T. T.; Kuan, H.-C.; Meng, Q.; La, L. T. B.; Luong, L.; Youssf, O.; Ma, J., Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer* **2011**, 52 (7), 1603-1611.
10. Zaki, H., AC conductivity and frequency dependence of the dielectric properties for copper doped magnetite. *Physica B: Condensed Matter* **2005**, 363 (1), 232-244.
11. Li, Y.; Zhang, H.; Crespo, M.; Porwal, H.; Picot, O.; Santagiuliana, G.; Huang, Z.; Barbieri, E.; Pugno, N. M.; Peijs, T., In situ exfoliation of graphene in epoxy resins: a facile strategy to efficient and large scale graphene nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (36), 24112-24122.
12. Garden, L.; Hayward, D.; Pethrick, R., Dielectric non-destructive testing approach to cure monitoring of adhesives and composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* **2007**, 221 (4), 521-533.
13. Shigue, C. Y.; dos Santos, R. G.; Baldan, C. A.; Ruppert-Filho, E., Monitoring the epoxy curing by the dielectric thermal analysis method. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **2004**, 14 (2), 1173-1176.
14. Zhou, W.; Yu, D., Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118 (6), 3156-3166.
15. Luo, B.; Wang, X.; Zhao, Q.; Li, L., Synthesis, characterization and dielectric properties of surface functionalized ferroelectric ceramic/epoxy resin composites with high dielectric permittivity. *Composites Science and Technology* **2015**, 112, 1-7.
16. do Nascimento, E.; Ramos, A.; Windmoller, D.; Reig Rodrigo, P.; Teruel Juanes, R.; Ribes Greus, A.; Amigó Borrás, V.; Coelho, L. A. F., Breakdown, free-volume and dielectric behavior of the nanodielectric coatings based on epoxy/metal oxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, 27 (9), 9240-9254.
17. Zhu, X.; Luo, S.; Yu, S.; Chu, B.; Sun, R.; Wong, C. En Fabricating 3D BT-BN/epoxy composites with high dielectric performance, 2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 8-11 Aug. 2018; 1213-1218.
18. Qing, Y.; Yang, Z.; Wen, Q.; Luo, F., CaCu₃Ti₄O₁₂ particles and MWCNT-filled microwave absorber with improved microwave absorption by FSS incorporation. *Applied Physics A* **2016**, 122 (7), 640.
19. Kranbuehl, D.; Delos, S.; Yi, E.; Mayer, J.; Jarvie, T.; Winfree, W.; Hou, T., Dynamic dielectric analysis: Nondestructive material evaluation and cure cycle monitoring. *Polymer Engineering & Science* **1986**, 26 (5), 338-345.
20. Senturia, S. D.; Sheppard, N. F. In *Dielectric analysis of thermoset cure*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 1986; 1-47.
21. MacKinnon, A. J.; Jenkins, S. D.; McGrail, P. T.; Pethrick, R. A., A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin. *Macromolecules* **1992**, 25 (13), 3492-3499.

22. Zahouily, K.; Decker, C.; Kaisersberger, E.; Gruener, M., Cure monitoring of UV-curable free radical and cationic systems by using in-situ dielectric analysis and real-time FT-infrared spectroscopy. *RadTech 2004 Technical Proceedings* **2004**, 1-8.
23. Müller, U.; Pretschuh, C.; Zikulnig-Rusch, E.; Dolezel-Horwath, E.; Reiner, M.; Knappe, S., Dielectric analysis as cure monitoring system for melamine-formaldehyde laminates. *Progress in Organic Coatings* **2016**, 90, 277-283.
24. Preda, I.; Castellon, J.; Agnel, S.; Couderc, H.; Frechette, M.; Gao, F.; Nigmatullin, R.; Thompson, S.; Vaessen, A., Dielectric response of various partially cured epoxy nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2013**, 20 (2), 580-591.
25. Polanský, R.; Pihera, J.; Komárek, J.; Pavlica, R.; Prosr, P.; Freisleben, J.; Vik, R.; Hromadka, K.; Blecha, T.; Čengery, J.; Soukup, R.; Čermák, M.; Zemanová, M.; Kadlec, P.; Hamáček, A., Development of a measuring system for on-line in situ monitoring of composite materials manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 90, 760-770.
26. Jakobsen, J.; Skordos, A.; James, S.; Correia, R.; Jensen, M., In-situ curing strain monitoring of a flat plate residual stress specimen using a chopped strand mat glass/epoxy composite as test material. *Applied Composite Materials* **2015**, 22 (6), 805-822.
27. Kim, D.; Centea, T.; Nutt, S. R., In-situ cure monitoring of an out-of-autoclave prepreg: Effects of out-time on viscosity, gelation and vitrification. *Composites Science and Technology* **2014**, 102, 132-138.
28. Kim, D.; Centea, T.; Nutt, S. R., Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: Modelling and monitoring. *Composites Science and Technology* **2014**, 100, 63-69.
29. McIlhagger, A.; Brown, D.; Hill, B., The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer moulding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2000**, 31 (12), 1373-1381.
30. Włodarska, M., Curing reaction and dielectric properties of rigid and elastic liquid crystal epoxy networks modified with nanofillers. *International Journal of Polymer Science* **2018**, 2018, 1-10.
31. Boiteux, G.; Dublineau, P.; Feve, M.; Mathieu, C.; Seytre, G.; Ulanski, J., Dielectric and viscoelastic studies of curing epoxy-amine model systems. *Polymer Bulletin* **1993**, 30 (4), 441-447.
32. Childers, C. H.; Hassan, M. K.; Mauritz, K. A.; Wiggins, J. S., Molecular scale cure rate dependence of thermoset matrix polymers. *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, 9 (2), 206-218.
33. Eggers, A.; Abliz, D.; Ziegmann, G.; Meiners, D., En *Correlation of the cure degree of an epoxy resin with the dielectric properties*. 21st International Conference on Composite Materials 2017

34. Hardis, R.; Jessop, J. L. P.; Peters, F. E.; Kessler, M. R., Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, *49*, 100-108.
35. Rocks, J.; Rintoul, L.; Vohwinkel, F.; George, G., The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy. *Polymer* **2004**, *45* (20), 6799-6811.
36. Stevens, G. C., Cure kinetics of a low epoxide/hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin-anhydride system by infrared absorption spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, *26* (12), 4259-4278.
37. Celina, M. C.; Giron, N. H.; Rojo, M. R., An overview of high temperature micro-ATR IR spectroscopy to monitor polymer reactions. *Polymer* **2012**, *53* (20), 4461-4471.
38. Park, S.-J.; Kwak, G.-H.; Sumita, M.; Lee, J.-R., Cure and reaction kinetics of an anhydride-cured epoxy resin catalyzed by N-benzylpyrazinium salts using near-infrared spectroscopy. *Polymer Engineering & Science* **2000**, *40* (12), 2569-2576.
39. George, G. A.; Cole-Clarke, P.; St. John, N.; Friend, G., Real-time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *42* (3), 643-657.

CAPÍTULO IV

Producción de materiales compuestos epoxi con alta constante dieléctrica

IV.1. Introducción

IV.2. Incorporación de TRGO.

Optimización de la formulación

IV.3. Materiales compuestos híbridos carbono/cerámicas

IV.4. Conclusiones

IV.5. Bibliografía

IV.6. Anexo

IV.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es desarrollar materiales compuestos de resinas epoxi con un alto valor de la constante dieléctrica y estables en un amplio rango de frecuencias (desde 0.1 Hz hasta cientos de MHz). Además, los materiales desarrollados tienen que ser eléctricamente aislantes con una tangente de pérdidas dieléctricas por debajo de 0.1, con una alta ruptura dieléctrica, alrededor de 10 kV/mm, para su aplicación como sensores capacitivos de la red eléctrica de medio voltaje. Las propiedades dieléctricas se estudiaron en el rango de frecuencias de 10^{-1} a 10^6 Hz, más amplio que los estudios reportados en la bibliografía, que en general, realizan sus medidas a partir de 10^2 Hz de frecuencia como mínimo¹⁻⁶, enmascarando posibles efectos percolativos y/o de interfase que proporcionan conductividad eléctrica a los materiales que se dan por debajo de ese límite de frecuencia.

El desarrollo o producción de materiales compuestos con alta constante dieléctrica mediante la incorporación de diferentes cargas en matrices poliméricas es un reto en continuo avance⁵⁻¹⁴. La particularidad o pormenor es que dicha propiedad está intrínsecamente ligada a las pérdidas dieléctricas del material compuesto y, por tanto, a su ruptura dieléctrica. Así, a medida que se produce un incremento de las pérdidas dieléctricas o un drástico incremento de la constante dieléctrica, atribuido a una polarización interfacial, la ruptura dieléctrica disminuye. La clave de esta estrategia reside en encontrar la relación adecuada entre las propiedades dieléctricas, la cantidad de carga incorporada y la dispersión de ésta en la resina termoestable.

Previo al comienzo de este estudio, la mayoría de los trabajos publicados en la bibliografía se habían centrado en el uso de partículas cerámicas con una alta constante dieléctrica, no obstante debido a la baja constante dieléctrica de la resina, se requieren altas concentraciones de carga para poder producir un aumento sustancial de la constante dieléctrica^{2, 5, 15-19}. Esto provoca problemas en el procesado del material que dificultan la fabricación de piezas de buena calidad. Para solucionar este problema, se pretenden utilizar partículas de carbono de tamaño nanométrico, óxido de grafeno térmicamente reducido, TRGO, y nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNTs, con una alta constante dieléctrica, así como negro de carbono de alta conductividad eléctrica. El material compuesto con estas nanopartículas se puede considerar como un sistema con un número infinito de pequeños condensadores²⁰, que se forman entre la partícula y el material aislante. Esto puede resultar en un condensador con excelentes características y escalable a nivel industrial. Asimismo, se establece como requisito

en el objetivo de la tesis facilitar la transferencia del material desarrollado al sector industrial. Este requisito conlleva no modificar sustancialmente la actual fabricación del material y minimizar sus costes.

IV.2. Incorporación de TRGO. Optimización de la formulación

En la actualidad, los materiales dieléctricos utilizados para la fabricación de sensores capacitivos, son materiales cerámicos encapsulados con una resina epoxi cuya formulación incluye altos porcentajes de sílice, superior a las 150 pcr (partes por cien de resina prepolímero). La sílice aporta alta conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica, y aumenta la estabilidad térmica de la resina²¹⁻²² (Figura IV-1). Además permite disminuir los costes de producción.

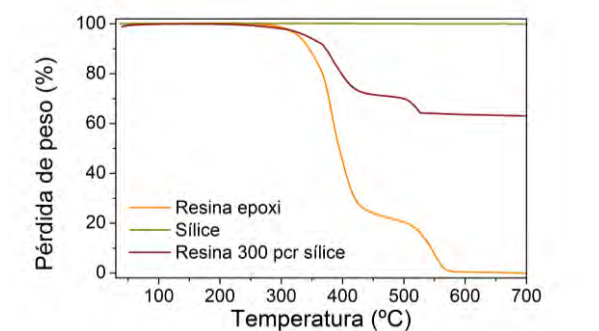


Figura IV-1.- Análisis termogravimétrico de la resina epoxi, sílice y del sistema resina/sílice con 300 pcr de carga.

La presencia de la sílice condiciona la incorporación de las partículas de carbono en la formulación de la resina epoxi y requiere una serie de estudios iniciales, necesarios para una adecuada preparación de los materiales compuestos. Una vez determinado el protocolo para la preparación de los materiales compuestos, se analizará el efecto de las nanopartículas de carbono en la permitividad del material. Dichos estudios previos son:

- i) Análisis del efecto de la concentración de sílice en la formulación
- ii) Selección del medio de dispersión del TRGO
- iii) Optimización del tiempo de mezclado
- iv) Optimización de la concentración de las cargas

i) *Análisis del efecto de la concentración de sílice en la formulación*

En el capítulo anterior, hemos demostrado que el mejor procedimiento para dispersar el TRGO en una resina epoxi es el mezclado por calandra. Sin embargo, debido a la alta concentración de sílice utilizada, no es posible mezclarla en la calandra ya que mella la cuchilla de la bandeja de recolección, y además, genera excesivo calor por el rozamiento, lo que origina daños en el equipo. Por ello, la sílice siempre se añade a la formulación en un reactor mediante agitación mecánica a vacío.

Inicialmente, se estudió el efecto de la sílice en las propiedades del material variando su concentración entre 200 y 300 pcr (Tabla IV-1). El 55 % en peso de la sílice se incorporó en el endurecedor y el resto, en la resina, mezclándose mediante agitación manual. Posteriormente, se mezclaron ambos componentes en un reactor a vacío con agitación mecánica durante 60 min a 2400 rpm para facilitar la dispersión de la sílice y eliminar el aire generado durante el mezclado.

Tabla IV-1.- Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la optimización de la concentración de sílice en la formulación a temperatura ambiente y 0.1 Hz.

Muestra	Sílice	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
M1	---	4.5	8.0×10^{-16}	0.003	0.1476
M2	200	6.6	4.2×10^{-15}	0.011	0.3561
M3	250	8.1	6.3×10^{-15}	0.014	0.3992
M4	300	5.7	2.7×10^{-15}	0.008	0.6387

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

La permitividad dieléctrica de la resina medida a temperatura ambiente aumenta con la concentración de sílice hasta 250 pcr, pasando de un valor de 4.5 a 8.1 a una frecuencia de 0.1 Hz, lo que supone una mejora del 80 % (Figura IV-2). Además, la tangente de pérdidas apenas varía, manteniéndose por debajo de 0.1. Sin embargo, la constante dieléctrica disminuye a concentraciones más altas de sílice, 300 pcr, (M4), debido probablemente, a la aparición de defectos como cavidades o porosidad en el material, como se aprecia en las microfotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (Figura IV-3).

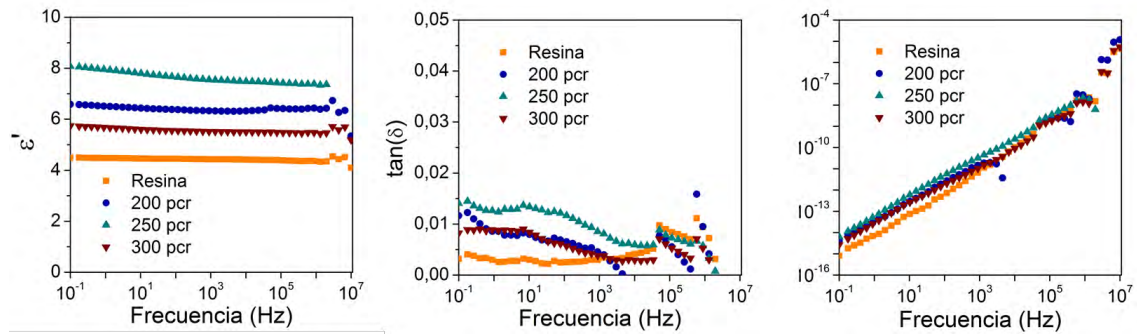


Figura IV-2.- Efecto de la concentración de sílice en las propiedades dieléctricas.

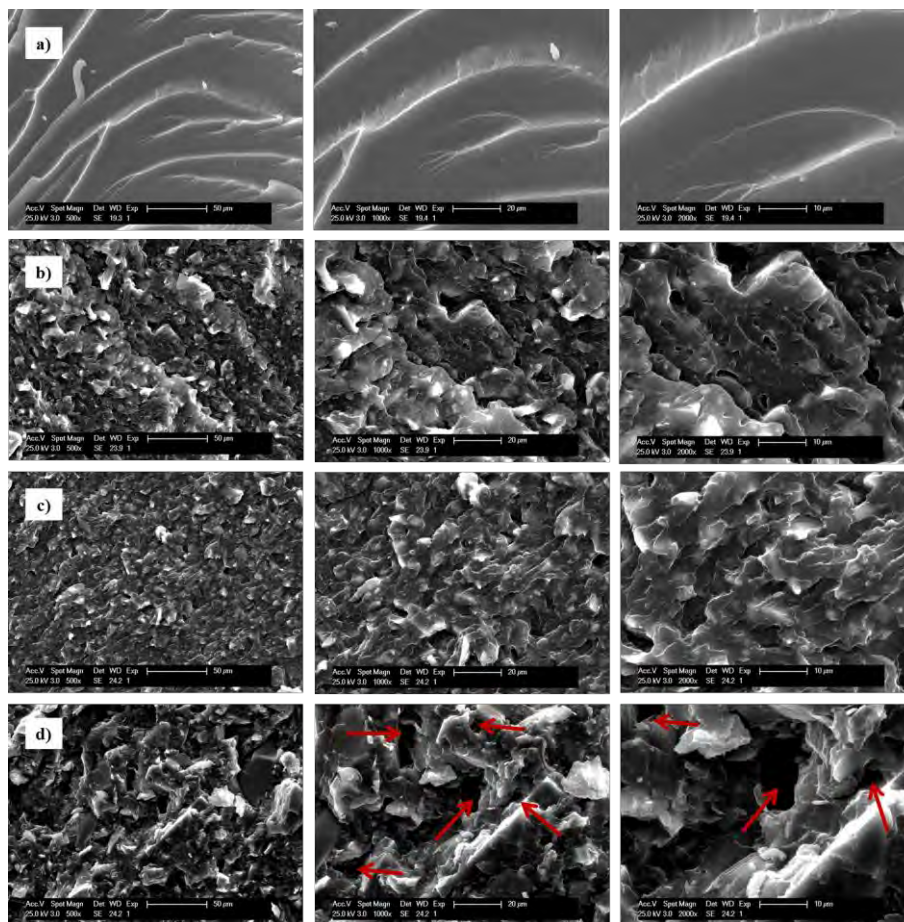


Figura IV-3.- Imágenes de SEM de: a) Resina epoxi; b) c) y d) Material compuesto con 200, 250 y 300 pcr de sílice, respectivamente, escalas 50, 20 y 10 μm .

Por tanto, considerando la aparición de defectos y la reducción de la permitividad se optó por fijar una concentración de 200 pcr de sílice en la formulación. La optimización del protocolo de preparación de los materiales compuestos se hace fijando, la concentración de sílice en 200 pcr y la de TRGO, en un 1.8 pcr.

ii) *Selección del medio de dispersión del TRGO*

Primeramente, se preparó una mezcla física de 1.8 pcr de TRGO en 200 pcr de sílice, M5 (Figura IV-4). El 55 % del material se añade en la resina y el resto en el endurecedor, mezclándose por agitación a vacío a 2400 rpm durante 60 min.



Figura IV-4.- Mezcla física del TRGO en la sílice.

Este procedimiento hubiese sido el protocolo más directo para la industrialización del material, sin embargo, los valores de permitividad son similares a los obtenidos sin el TRGO, probablemente debido a una mala dispersión de las nanopartículas de carbono (Figura IV-5). Por ello, se consideró necesario dispersar previamente las nanopartículas de carbono bien en la resina o en el endurecedor mediante mezclado por calandra antes de añadir la sílice. Para ello, se evaluó el efecto del medio, dispersando el TRGO en ambos componentes, en la resina o endurecedor (Tabla IV-2).

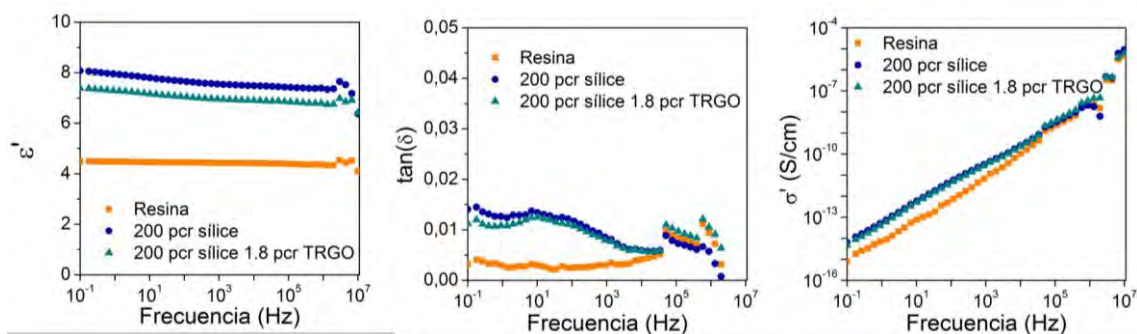


Figura IV-5.- Efecto de la dispersión manual del TRGO en un material compuesto con 1.8 pcr de TRGO y 200 pcr de sílice.

Tabla IV-2.- Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la selección del medio de dispersión del TRGO a temperatura ambiente y 0.1 Hz.

Muestra	Sílice	TRGO	Medio dispersión	Método	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$
M5	200	1.8	resina/endurecedor	reactor	7.4	4.6×10^{-15}	0.011
M6	-	1.8	resina	calandra	>300	2.9×10^{-6}	>500
M7	-	1.8	endurecedor	calandra	181	1.4×10^{-11}	1.351
M8	200	1.8	resina	calandra	88.7	5.4×10^{-12}	1.092
M9	200	1.8	endurecedor	calandra	38.2	4.7×10^{-13}	0.223

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

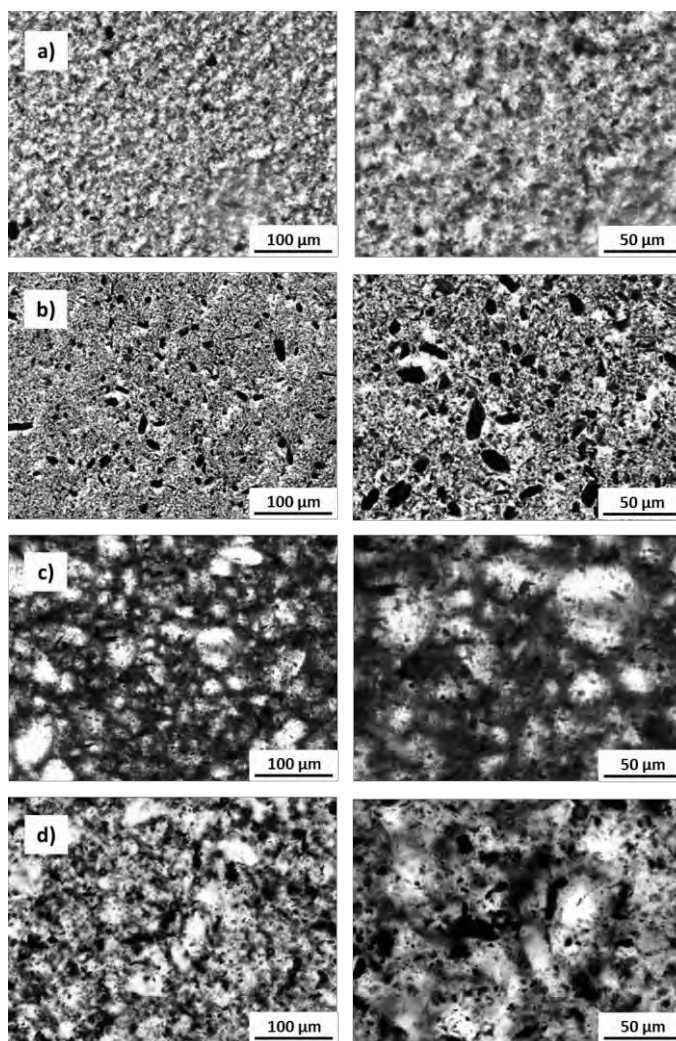


Figura IV-6.- Micrografías ópticas de los nanofluidos con 1.8 pcr de TRGO en a) la resina, y b) el endurecedor; y c) y d) las correspondientes mezclas con 200 pcr de sílice.

La Figura IV-6 muestra la dispersión por microscopía óptica de las muestras, (M6 a M9), donde se aprecian diferencias significativas en el tamaño y número de aglomerados en la

resina y en el endurecedor. La dispersión en la resina muestra un nanofluido con un menor número de aglomerados, sin embargo, el endurecedor por su baja viscosidad, parece que no ejerce la suficiente cizalla para separar los aglomerados de mayor tamaño. Por lo que es evidente, que la viscosidad del medio influye en la dispersión del TRGO, siendo mejor su dispersión en la resina.

Los resultados de las propiedades dieléctricas confirman lo observado por microscopía óptica obteniendo mayores valores de permitividad en los casos en los que el medio de dispersión es la resina, tanto en los materiales en los que se incorpora sílice como en los materiales sin ella (Figura IV-7). No obstante, se observa que la sílice evita la formación de una red percolativa dentro del material, disminuyendo la conductividad.

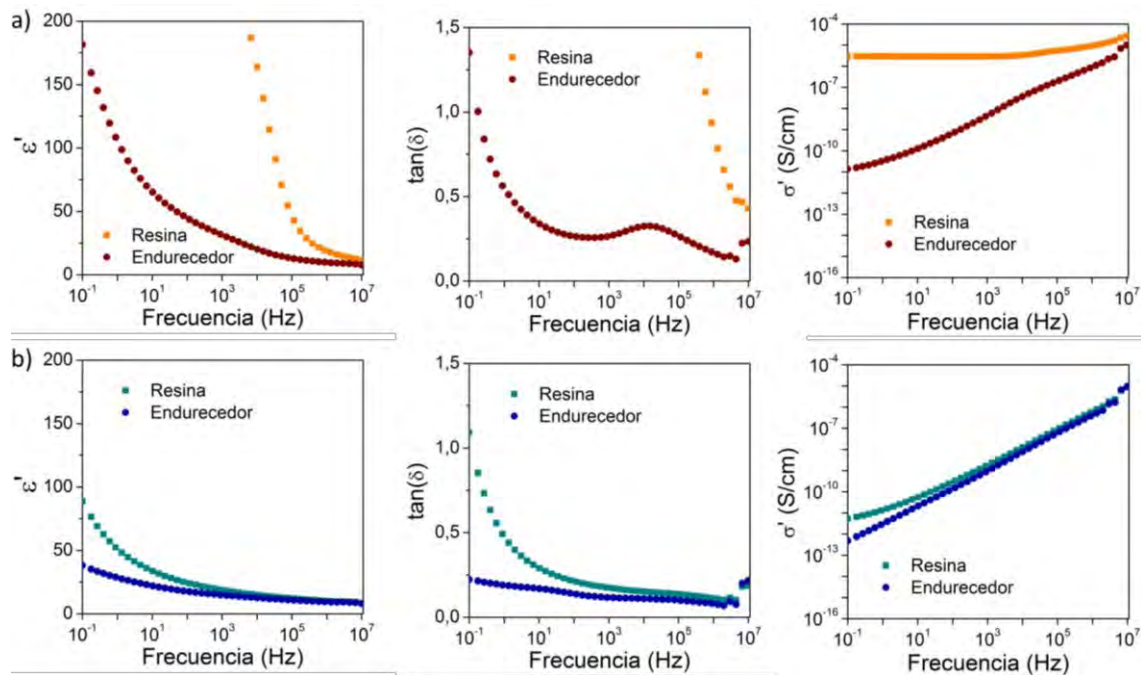


Figura IV-7.- Propiedades dieléctricas en función del medio de dispersión: a) 1.8 phr de TRGO; b) 1.8 phr de TRGO y 200 phr de sílice.

Se puede concluir que la resina, debido a su mayor viscosidad, es el medio óptimo para conseguir una buena dispersión del TRGO.

A continuación, se analizó la influencia del tiempo de mezclado en el reactor para la incorporación de la sílice mediante agitación a vacío al nanofluido resina/TRGO preparado en la calandra.

iii) Optimización del tiempo de mezclado

El alto porcentaje de sílice dificulta su incorporación en uno solo de los componentes, por lo que se optó por realizar un mezclado inicial manual del 55 % de la sílice en el nanofluido resina/TRGO, y el resto se añadió al endurecedor. A continuación ambas mezclas se juntaron en un reactor a vacío bajo agitación mecánica a 2400 rpm, y se analizó el efecto del tiempo de agitación. Se seleccionaron 15, 30, 45 y 60 min y como control se tomó la muestra previa a la agitación mecánica, a 0 min o mezclado manual (Tabla IV-3).

Tabla IV-3.- Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la optimización del tiempo de mezclado a temperatura ambiente y 0.1 Hz.

Muestra	Sílice	TRGO	Tiempo de mezclado, min	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$
M11	200	1.8	15	39.9	4.9×10^{-13}	0.221
M12	200	1.8	30	59.7	1.6×10^{-12}	0.491
M13	200	1.8	45	111.0	5.1×10^{-12}	0.831
M14	200	1.8	60	88.7	5.4×10^{-12}	1.092

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

Como se observa en la Figura IV-8, el tiempo de agitación tiene una influencia significativa en el grado de dispersión del TRGO. A medida que aumenta el tiempo de mezclado y debido al rozamiento de la sílice, los aglomerados se van rompiendo disminuyendo el tamaño de los aglomerados y facilitando su dispersión. La mejor dispersión se alcanza a los 45 min, no observándose cambios significativos a mayores tiempos.

Los resultados de las propiedades dieléctricas corroboraron los resultados obtenidos por microscopía óptica, observándose un aumento gradual de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con el tiempo de mezclado (Figura IV-9).

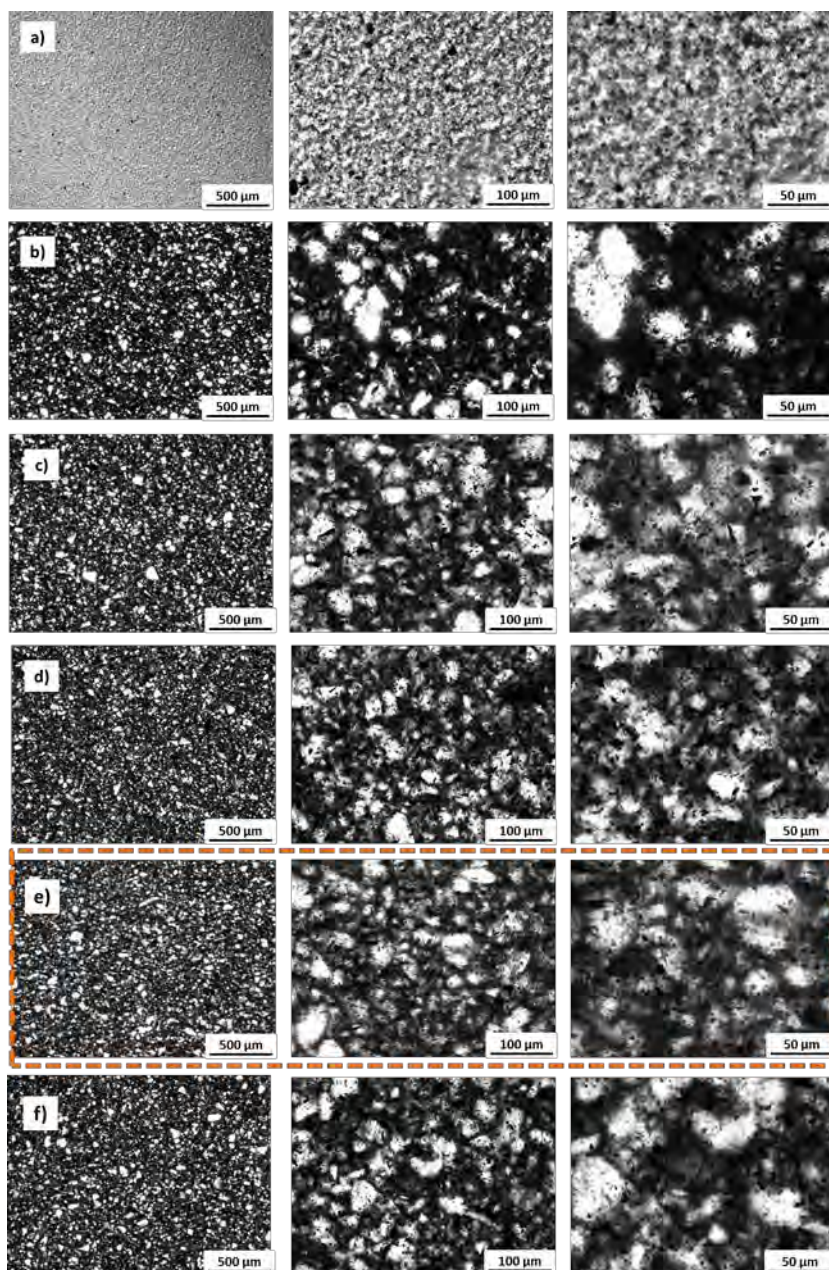


Figura IV-8.- Micrografías ópticas de a) nanofluido resina/TRGO y mezclado con 200 pcr de sílice en el reactor a vacío durante: b) 0 min; c) 15 min; d) 30 min; e) 45 min; f) 60 min de agitación.

Se considera por tanto que para la preparación de los materiales compuestos de resina epoxi reforzada con TRGO y sílice, el tiempo óptimo de mezclado en el reactor a vacío es de 45 minutos, ya que a mayores tiempos, no se aprecian diferencias significativas en la dispersión de ambas cargas.

Una vez optimizado el protocolo de preparación de los materiales, se desarrollaron los materiales compuestos variando las concentraciones de las cargas para alcanzar las propiedades detalladas en el objetivo de esta tesis.

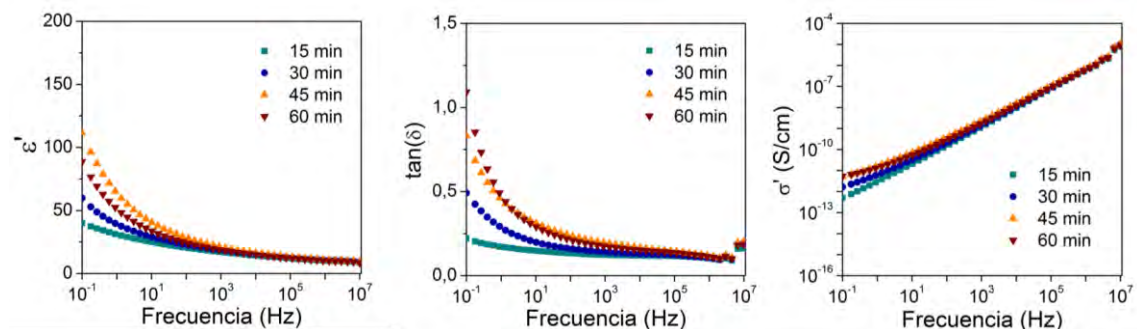


Figura IV-9.- Efecto del tiempo de mezclado en las propiedades dieléctricas del material compuesto.

iv) Optimización de la concentración de las cargas

La concentración de TRGO en la formulación varió entre 0.9 y 3.6 pcr, un 0.5 y 2 % en peso, respectivamente, mientras que la cantidad de sílice varió entre 200 y 300 pcr (Tabla IV-4).

Tabla IV-4.- Propiedades dieléctricas de los materiales ensayados para la optimización de la concentración de las cargas en la formulación a temperatura ambiente y 0.1 Hz.

Muestra	Sílice	TRGO	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
M15	200	1.8	111	5.1×10^{-12}	0.831	-
M16	200	2.25	580	1.8×10^{-9}	56.6	0.3679
M17	200	2.7	$>10^3$	1.0×10^{-9}	16.7	-
M18	250	0.9	8.4	8.9×10^{-15}	0.019	-
M19	250	1.8	184	5.9×10^{-12}	0.569	-
M20	250	2.7	486	4.8×10^{-11}	1.77	0.3650
M21	300	0.9	5.8	2.7×10^{-15}	0.008	-
M22	300	1.8	12.8	2.7×10^{-14}	0.038	-
M23	300	2.7	86.7	4.1×10^{-12}	0.850	-
M24	300	3.6	422	1.9×10^{-9}	81	0.2806

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

Los materiales compuestos con 200 pcr de sílice mostraron la formación de una red de percolación eléctrica al añadir entre 1.8 y 2.7 pcr de TRGO. A concentraciones de TRGO

superiores a 1.8 pcr, se observó que la conductividad eléctrica permanecía constante a bajas frecuencias (hasta 1 Hz), mostrando una dependencia lineal a mayores frecuencias. Además, la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas experimentaron un aumento drástico a frecuencias por debajo de 10, debido a la contribución de la polarización interfacial entre la carga y la resina, que crea una acumulación de cargas en la interfase (Figura IV-10).

A concentraciones de 1.8 pcr de TRGO no se observó la presencia de una meseta o plateau en la curva de la conductividad eléctrica típica de un material eléctricamente conductor pero sí se apreció un aumento notable de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas a bajas frecuencias, que sugiere que el material se encuentra cerca de dicho fenómeno de percolación. Para mitigar este efecto se aumentó la concentración de sílice en la formulación a 250 pcr (parte por cien de resina pre-polímero).

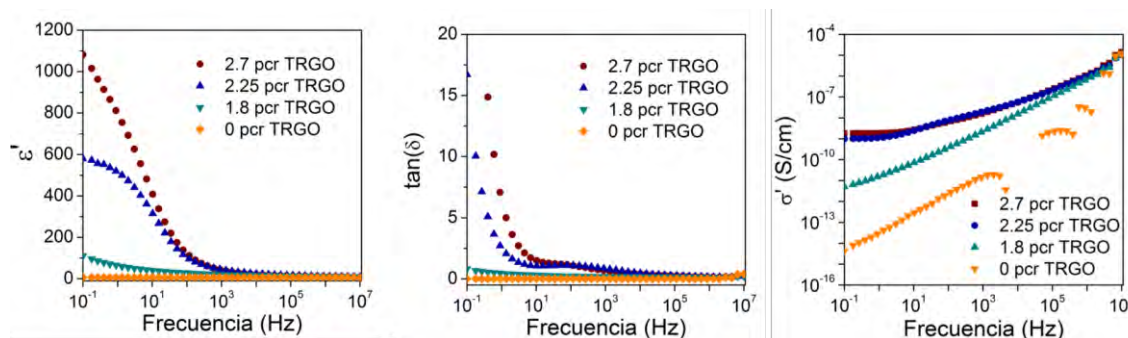


Figura IV-10.- Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 200 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.

El aumento del contenido de sílice amortiguó el efecto percolativo de los materiales cargados con TRGO, y disminuyó las pérdidas dieléctricas a bajas frecuencias. Para una formulación con 0.9 pcr de TRGO (0.5 % en peso) y 250 pcr de sílice, (M18), la constante dieléctrica y tangente de pérdidas fueron 8.4 y 0.02, respectivamente. Al aumentar la cantidad de TRGO a 1.8 pcr, el material a bajas frecuencias incrementó bruscamente su constante dieléctrica, a 184, así como sus pérdidas dieléctricas, que están por encima de 0.4, casi todo el intervalo de frecuencias (Figura IV-11). Por lo tanto, para conseguir una disminución mayor de las pérdidas dieléctricas se incrementó el contenido de sílice en la formulación a 300 pcr.

En estas formulaciones con 300 pcr de sílice, se obtuvieron materiales aislantes con concentraciones de 0.9 (M21) y 1.8 pcr de TRGO, (M22), alcanzándose valores de constantes

dieléctricas de 5.8 y 12.8, respectivamente a 0.1 Hz y temperatura ambiente, y tangente de pérdidas de 0.008 y 0.038, respectivamente (Figura IV-12). La diferencia entre ambas es el comportamiento de la constante dieléctrica con respecto a la frecuencia. Para los materiales con 0.9 pcr de TRGO, la evolución de la constante es prácticamente lineal, y la conductividad DC es un orden menor que con 1.8 pcr.

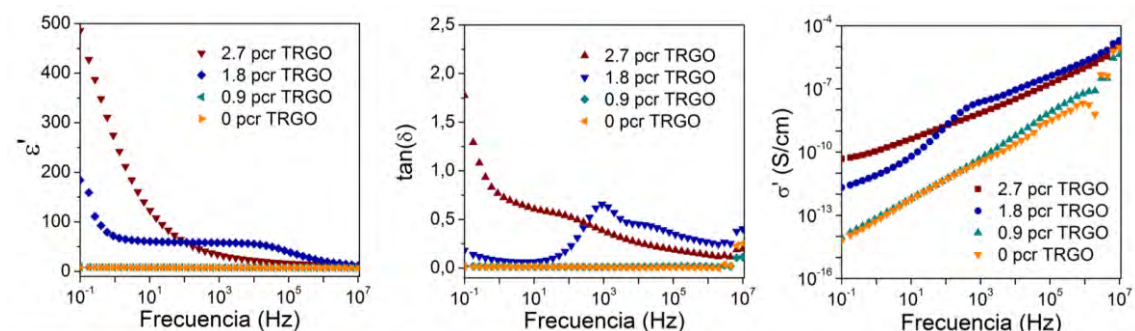


Figura IV-11.- Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 250 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.

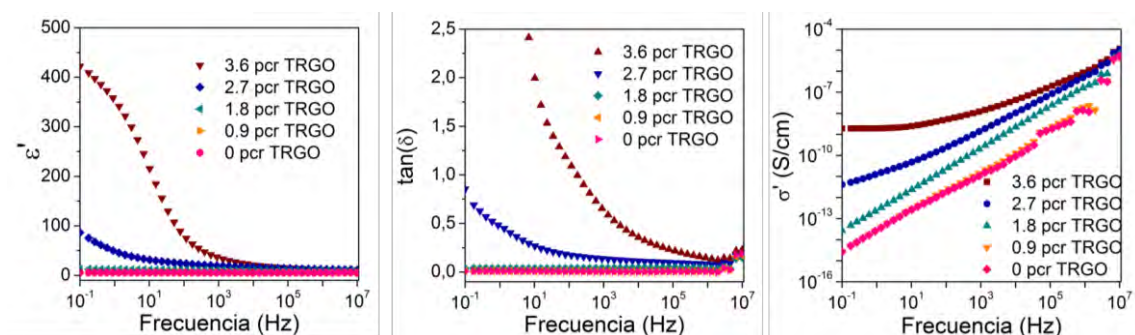


Figura IV-12.- Variación de las propiedades dieléctricas del material compuesto con 300 pcr de sílice en función de la concentración de TRGO.

Se puede concluir que el contenido de sílice en materiales reforzados con TRGO influye en el carácter aislante de los mismos. La incorporación de la sílice permite aumentar la concentración mínima de TRGO necesaria para alcanzar la red de percolación eléctrica, disminuyendo así la conductividad DC del material. Al analizar las muestras por microscopía óptica (Figura IV-13) se observó que cuanto mayor es la cantidad de sílice en el material, mayor es el número de espacios libres de TRGO. Esto sugiere que la sílice conforme aumenta su concentración dificulta la formación de la red percolativa, impidiendo la generación de caminos conductores que permitan el paso de los electrones. Este efecto se observa de una

forma más clara en la Figura IV-14, en la que se analizó el efecto del contenido de sílice en la conductividad eléctrica del material manteniendo la concentración de TRGO constante.

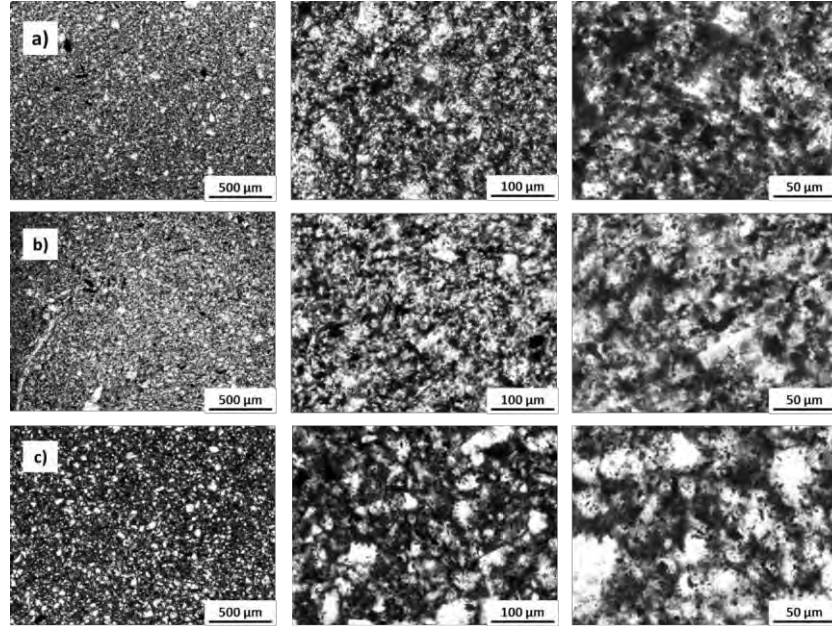


Figura IV-13.- Micrografías ópticas de muestras cargadas con 2.7 pcr de TRGO: a) con 200 pcr; b) 250 pcr y c) 300 pcr de sílice.

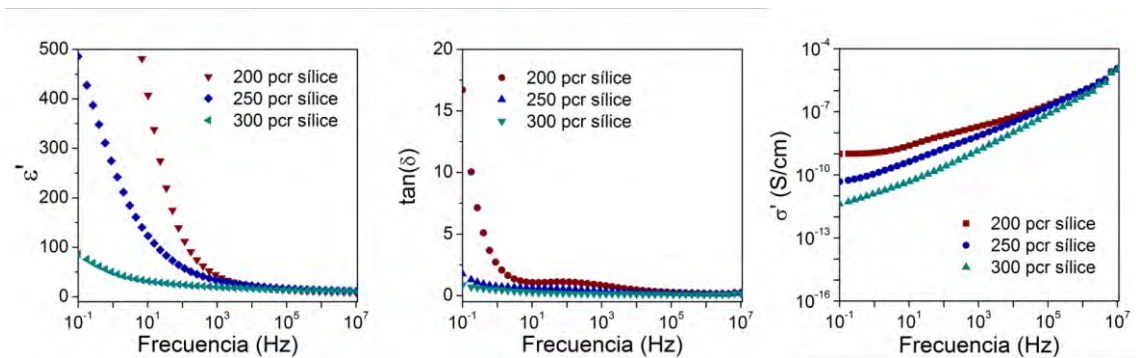


Figura IV-14.- Efecto del contenido de sílice en las propiedades dieléctricas de una resina reforzada con 2.7 pcr de TRGO.

Se ha demostrado que la incorporación del TRGO mediante un método sencillo y escalable a nivel industrial, como es el mezclado por calandra, permite obtener resinas epoxi eléctricamente aislantes con una elevada constante dieléctrica. Así por ejemplo, el sistema con 2.7 pcr de TRGO y 250 pcr de sílice (M20), mostró una elevada permitividad de 486, más de 100 veces superior a la de la resina epoxi pura, pero su constante dieléctrica no es estable a

frecuencias por debajo de 10^2 . Sin embargo, la muestra M19, con 250 pcr de sílice y 1.8 pcr de TRGO mostró una constante dieléctrica estable hasta frecuencias bajas de 1 Hz, con valores superiores a 180, 40 veces superior a la de la resina pura.

No obstante, y con el objetivo de intentar mejorar aún más las propiedades dieléctricas, alta constante dieléctrica, estable con la frecuencia y aislantes eléctricamente, se evaluó la alternativa de preparar materiales compuestos híbridos carbono/cerámicas.

IV.3. Materiales compuestos híbridos carbono/cerámicas

La combinación de cargas de naturaleza diferente dentro de una matriz polimérica persigue la obtención de materiales compuestos híbridos con propiedades sinérgicas. Atendiendo a este proceso de sinergia, se consideró oportuno la preparación de sistemas de resina epoxi con la incorporación combinada de nanopartículas de carbono y cargas cerámicas. Antes de analizar el estudio de los materiales compuestos híbridos carbono/cerámicas, se evaluó el comportamiento de diferentes cargas cerámicas sobre la constante dieléctrica de la resina epoxi.

i) Cargas cerámicas de alta permitividad

Se han utilizado dos cargas cerámicas, el titanato de bario de estructura tetragonal (BT_T), y cúbica (BT_C) y el titanato de estroncio (SrT). Estas cargas son materiales cerámicos con una alta constante dieléctrica, que se pueden emplear para mejorar la constante dieléctrica de materiales termoestables (véase Capítulo I y Capítulo II).



Figura IV-15.- Decantación de: a) BT_T ; b) BT_C ; c) SrT durante el proceso de curado.

Al incorporar las cargas cerámicas se observó un proceso de decantación durante la reacción de curado debido a la alta densidad de estas cargas (Figura IV-15). Esta decantación ocurrió incluso a bajas concentraciones de carga, 18 pcr (Figura IV-16).



Figura IV-16.- Decantación del BT_T durante el proceso de curado, 54 pcr (izquierda) y 18 pcr (derecha).

Para solucionar el problema de la decantación, se utilizaron surfactantes como el dodecil sulfato sódico (SDS), agentes dispersantes, BYK-P 9920 (mezcla de sustancias oligoméricas con agentes humectantes), y agentes de acoplamiento, un silano, el 3-aminopropil trimetoxi silano (APTES) y polietilenglicol (PEG) de bajos pesos moleculares, 200 y 400 g mol⁻¹ (Tabla IV-5).

Tabla IV-5.- Materiales ensayados para estudiar la decantación de las cargas cerámicas.

Muestra	BT _T	BT _c	SrT	Sílice	SDS	BYK	APTES	PEG	Tª mezcla	Observaciones
M25	54	-	-	-	-		-		50	Decanta
M26	18	-	-	-	-		-		50	Decanta
M27	18	-	-	200	-		-		50	Decanta
M28	-	-	18	-	-		-		50	Decanta
M29	-	-	18	200	-		-		50	Decanta
M30		18							50	Decanta
M31	-	18	-	-	1.8		-		50	Decanta
M32	-	18	-	-	-		5.4		50	Decanta
M33	-	18	-	-	-	1.8	5.4		50	Decanta
M34	-	18	-	-	-		14.4		50	Decanta
M35	-	18	-	-	-		-		80	Decanta
M37	-	18	-	-	-		5.4		80	No decanta
M38	-	18	-	-	-		14.4		80	No decanta
M39	-	18	-	-	-		14.4		60	No decanta
M40	-	18	-	-	-		-	20	60	No decanta

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

Los mejores resultados se obtuvieron al añadir los agentes de acoplamiento, ya que mejoraron la compatibilidad con la resina favoreciendo la interacción con la carga^{19, 23-27} (Figura IV-17). Se evaluó la concentración óptima para cada uno de agentes de acoplamiento, alcanzándose el mejor comportamiento con 14.4 pcr (8 % en peso) para el silano y 20 pcr para el PEG. Ambos agentes de acoplamiento, aumentan la constante dieléctrica de la resina epoxi, siendo este efecto más significativo en el caso del PEG (M51) (Tabla IV-6). El grupo alcohol presente en la estructura del PEG reacciona con el grupo anhídrido del endurecedor generando átomos de oxígeno y grupos éster que aumentan la polaridad de la resina epoxi y por tanto, su constante dieléctrica^{23, 26}.

No obstante, los materiales mostraban en la parte superior dos fases sutilmente diferenciadas y definidas. Para evitar esto, se aplicó temperatura al mezclado en el reactor, concretamente a 50, 60 y 80 °C (Figura IV-17). A temperaturas por encima de los 50 °C, se observó un material homogéneo en ambas superficies, pero a 80 °C aumentaba drásticamente la viscosidad de la resina lo que dificultaba su manejo. Por ello, se seleccionó una temperatura intermedia de 60 °C como la temperatura óptima para el mezclado en el reactor, ya que a esta temperatura se evitaba la decantación y se mejoraba el posterior manejo del material.

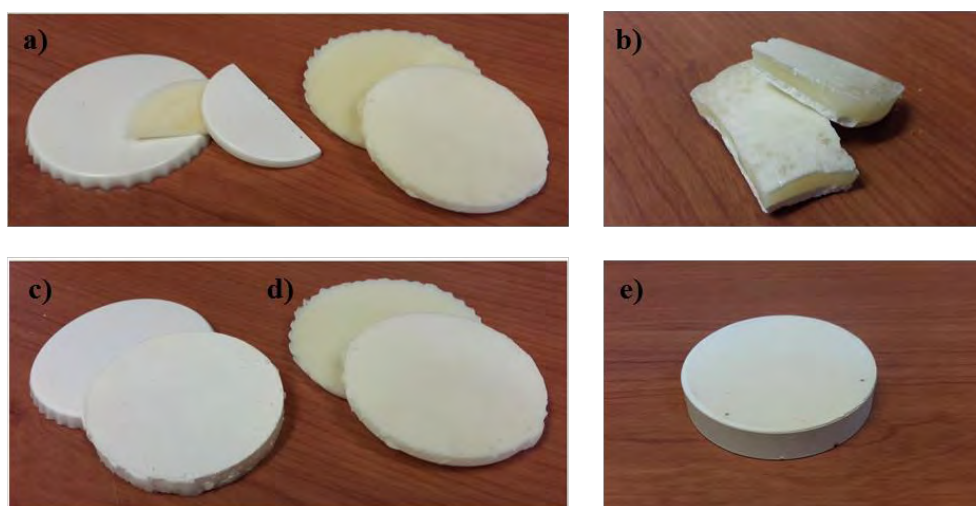


Figura IV-17.- a) Resina con 18 pcr de BT_T sin y con APTES; b) Resina con 18 pcr de BT_C con SDS. Efecto de la temperatura de mezclado sobre la decantación del titanato: c) 50 °C d) 80 °C y e) 60 °C.

Una vez solucionado el problema de la decantación de las cargas cerámicas, se evaluó la influencia de la concentración de las distintas cargas cerámicas en las propiedades dieléctricas de la resina epoxi (Tabla IV-6).

Como se aprecia en la Figura IV-18, todas las cargas mejoraron la constante dieléctrica de la resina epoxi, siendo el BT_T, la carga con un mayor tamaño de partícula, la más efectiva, debido a su mayor constante dieléctrica intrínseca²⁸. La incorporación de 90 pcr de BT_T mejoró la permitividad en casi un 200 % respecto a la resina, alcanzando un valor de 11, el cual se mantiene prácticamente independiente en el rango de frecuencia analizado. Esto se debe a la polarización permanente que permite a altas frecuencias tener el material polarizado independientemente de la rápida alternancia del campo eléctrico²⁹⁻³². Es importante destacar, que la tangente de pérdidas se mantiene en valores inferiores a 0.02 en todo el rango de frecuencias analizado.

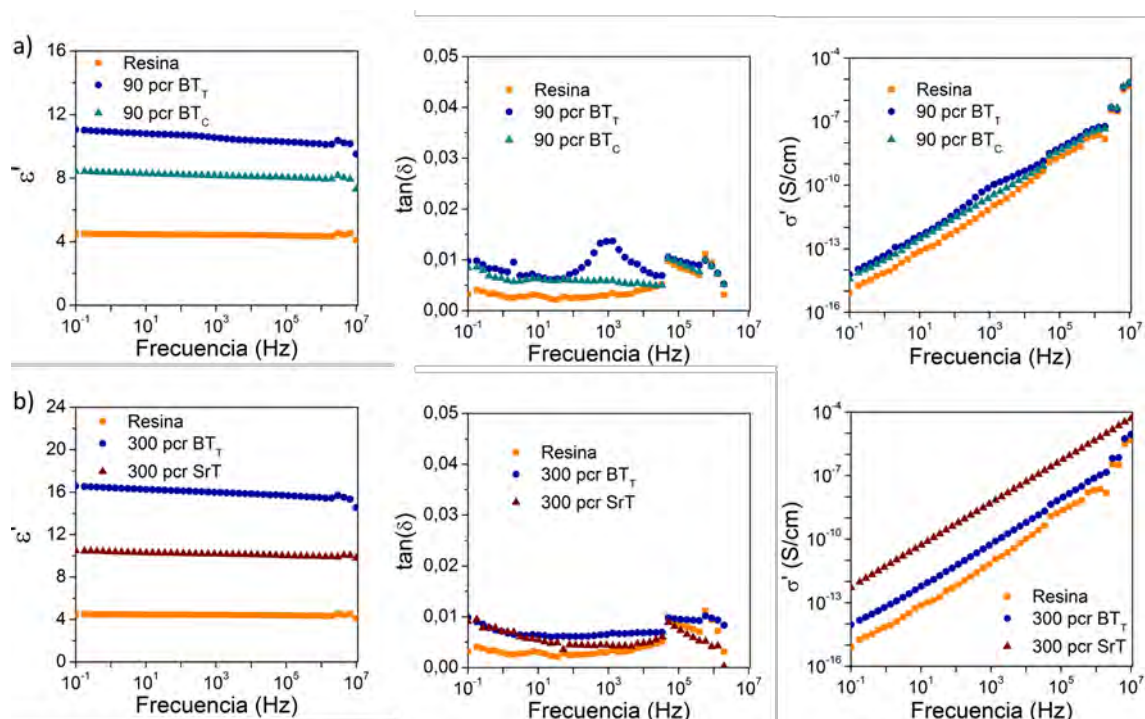


Figura IV-18.- a) Efecto de la estructura del BT; b) Comparación entre BT y SrT.

Como era de esperar, la permitividad dieléctrica de la resina aumentó gradualmente con el contenido de BT_T, alcanzando un valor máximo de 17 con 300 pcr, mientras las pérdidas dieléctricas se encuentran por debajo de 0.02 (M45) (Figura IV-19). Estos resultados fueron coherentes e incluso mejores que los resultados obtenidos en otras investigaciones con cargas cerámicas^{1, 29, 33}.

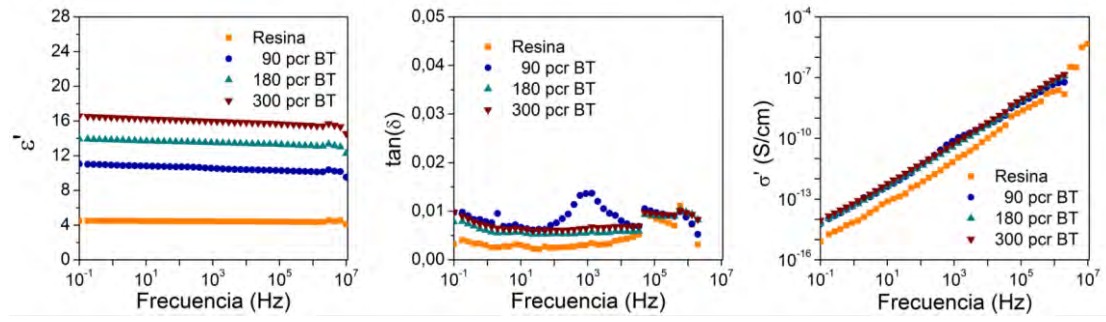


Figura IV-19.- Efecto de la concentración de BT_T en las propiedades dieléctricas.

Tabla IV-6.- Efecto del agente de acoplamiento en las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos resina epoxi/cargas cerámicas.

Muestra	BT _T	BT _C	SrT	Sílice	APTES	PEG 200	PEG 400	ε'	σ' (S/cm)	tan (δ)	λ (W/mK)
M41	-	-	-	-	14.4	-	-	7.4	1.6 x 10 ⁻¹⁵	0.004	-
M42	-	90	-	-	14.4	-	-	8.4	1.6 x 10 ⁻¹⁵	0.008	-
M43	90	-	-	-	14.4	-	-	11.0	5.9 x 10 ⁻¹⁵	0.009	-
M44	180	-	-	-	14.4	-	-	13.9	6.1 x 10 ⁻¹⁵	0.008	0.2638
M45	300	-	-	-	14.4	-	-	16.6	9.1 x 10 ⁻¹⁵	0.010	0.3607
M46	-	-	300	-	14.4	-	-	10.5	5.3 x 10 ⁻¹³	0.009	0.3108
M47	100	-	-	150	14.4	-	-	8.8	6.4 x 10 ⁻¹⁵	0.011	-
M48	300	-	-	-	-	-	10	14.7	6.7 x 10 ⁻¹⁵	0.008	0.3578
M49	300	-	-	-	-	-	20	17.7	2.2 x 10 ⁻¹⁴	0.023	0.3508
M50	300	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
M51	-	-	-	-	-	-	20	7.6	5.7 x 10 ⁻¹⁵	0.013	0.1765
M52	300	-	-	-	-	20	-	16.9	1.9 x 10 ⁻¹⁴	0.020	0.2844
M53	250	-	-	-	-	-	20	17.0	2.1 x 10 ⁻¹⁴	0.022	0.2879
M54	100	-	-	150	14.4	-	-	8.8	1.3 x 10 ⁻¹⁴	0.021	0.3139
M55	100	-	-	150	-	-	20	10.9	1.0 x 10 ⁻¹⁴	0.017	0.4570

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina).

ii) *Materiales compuestos híbridos TRGO/BT_T*

Se prepararon materiales compuestos híbridos de cargas cerámicas y nanopartículas de carbono con la finalidad de aumentar la concentración de percolación del material, disminuir la conductividad eléctrica DC, y conseguir una dependencia lineal y estable de la constante dieléctrica en el rango de frecuencias analizado. Como carga cerámica se seleccionó el titanato de bario de estructura tetragonal, BT_T, y como nanopartícula de carbono, el óxido de grafeno reducido térmicamente, TRGO. Se evaluaron dos concentraciones de BT_T, 100 y 150 pcr, y dos concentraciones de TRGO, 1.8 y 2.7 pcr, manteniendo fija la concentración de sílice en la formulación, 150 pcr (Tabla IV-7). Se seleccionaron estas proporciones de BT_T : sílice, para que la cantidad total de carga inorgánica no excediera de las 300 pcr y que la cantidad de sílice fuera la mínima recomendada para la fabricación de estos materiales. De este modo, se consigue el aporte de la polarización permanente del BT_T y la estabilidad térmica de las cargas cerámicas a un coste razonable. Además, atendiendo al análisis morfológico de las muestras, se observó que la incorporación de una alta cantidad de carga inorgánica no producía defectos o huecos en el material (Figura IV-20).

En todas las formulaciones, se emplearon el APTES y el PEG como agentes de acoplamiento para evitar la decantación de las cargas cerámicas. Como ya se indicó previamente, en el caso del APTES se emplearon 14.4 pcr y en el caso del PEG, 20 pcr.

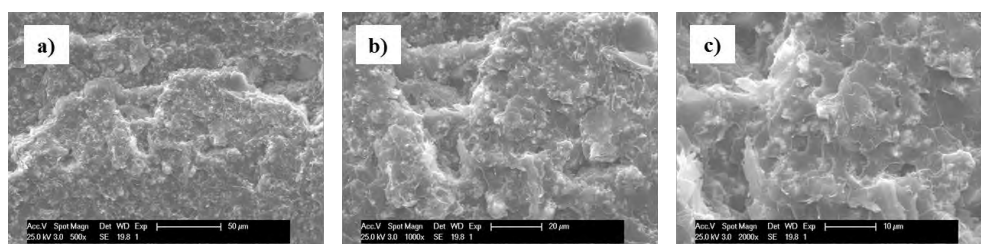


Figura IV-20.- Imágenes de SEM del material compuesto con 100 pcr de BT_T, 150 pcr de sílice a diferentes escalas: a) 50 μm; b) 20 μm y c) 10 μm.

Por otro lado, para disminuir la polarización interfacial del TRGO, se planteó modificar el TRGO con PEG a modo de recubrimiento. Esta modificación física favorecerá la interacción directa del PEG con el TRGO y reducirá la inestabilidad de la constante dieléctrica con la frecuencia. A continuación se detalla brevemente el procedimiento de modificación del TRGO con el PEG.

Una mezcla de 20 pcr de PEG y TRGO se disolvió en 250 ml de acetona y se mantuvo en agitación durante 45 min en un baño de ultrasonidos (Figura IV-21). Posteriormente, se eliminó la acetona en un rotavapor, se limpió el exceso, y finalmente, se secó en una estufa a 100 °C durante 24 h antes de su utilización. Este secado además, evita la absorción de agua en el TRGO.

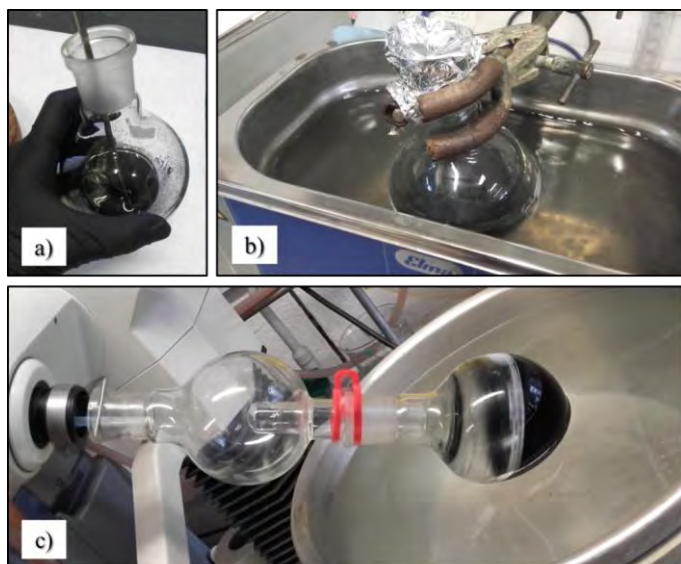


Figura IV-21.- Etapas de la modificación del TRGO con PEG.

La posible interacción del PEG en el TRGO se analizó por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (Figura IV-22). El PEG presenta un halo en torno a 22°, característico de su estructura amorfa. A medida que aumenta la cantidad de TRGO en las mezclas, se intensifica el pico de difracción correspondiente al TRGO. Por análisis termogravimétrico se comprobó que el contenido de TRGO modificado en las mezclas es de aproximadamente un 10 % en peso.

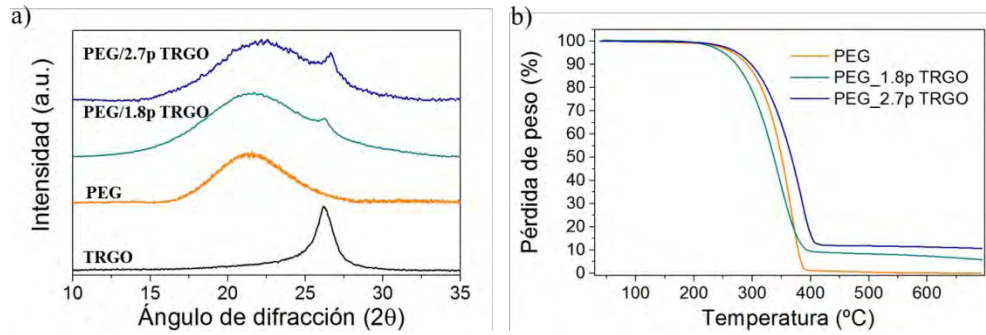


Figura IV-22.- a) Difractograma de rayos X; b) Termogravimetría de las muestras de TRGO recubierto con PEG a distintas concentraciones.

En la Tabla IV-7 se describen todos los materiales compuestos híbridos ensayados. El material compuesto híbrido de TRGO y 100 pcr de BT_T es un material aislante en el que la conductividad eléctrica no varía con la frecuencia. La constante dieléctrica aumentaba gradualmente con la concentración de TRGO en la formulación, pasando de un valor de 11 para el sistema sin TRGO a 15 y 26 con 1.8 y 2.7 pcr de TRGO, respectivamente. Esto supone una mejora considerable de la constante dieléctrica de la resina pura en más de un 600 %. Además, la adición del TRGO tiende a aumentar la tangente de pérdidas, debido a la polarización interfacial, pero los valores se mantienen relativamente bajos, próximos a 0.1 (Figura IV-23). Por su parte, la incorporación del TRGO mejoró la conductividad térmica del material en más de un 20 %, lo que favorece la disipación de calor, y con ello, los fenómenos eléctricos de ruptura dieléctrica.

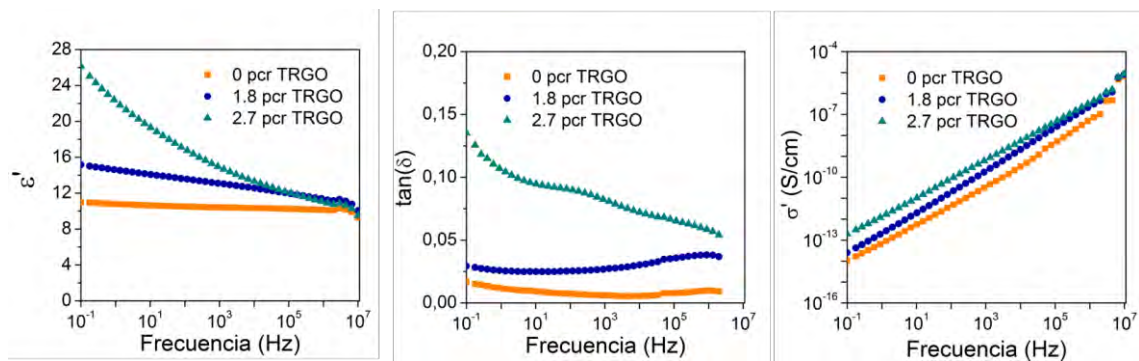


Figura IV-23.- Efecto del TRGO en el material compuesto con 100 pcr de BT_T y 150 pcr de sílice.

Tabla IV-7.- Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos híbridos TRGO/BT_T.

Muestra	BT _T	Sílice	TRGO	TRGO modificado	APTES	PEG	ε'	σ' (S/cm)	tan (δ)	λ (W/mK)
M54	100	150	-	-	14.4	-	8.8	6.4 x 10 ⁻¹⁵	0.011	0.3139
M56	100	150	2.7	-	14.4	-	11.1	1.3 x 10 ⁻¹⁴	0.021	0.3370
M55	100	150	-	-	-	20	10.9	1.0 x 10 ⁻¹⁴	0.017	0.4570
M57	100	150	1.8	-	-	20	15.2	2.5 x 10 ⁻¹⁴	0.029	0.4737
M58	100	150	2.7	-	-	20	26.1	1.0 x 10 ⁻¹⁴	0.017	0.5494
M59	150	150	1.8	-	-	20	12.3	1.6 x 10 ⁻¹⁴	0.024	0.5064
M60	150	150	2.7	-	-	20	14.6	4.0 x 10 ⁻¹⁴	0.054	0.5251
M61	100	150	-	1.8	-	-	14.3	2.1 x 10 ⁻¹⁴	0.026	0.3986
M62	100	150	-	2.7	-	-	18.5	4.0 x 10 ⁻¹⁴	0.019	0.4794
M63	150	150	-	2.7	-	-	15.0	1.6 x 10 ⁻¹⁴	0.019	0.4794

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina)

Por su parte, la modificación del TRGO con PEG permite una mayor compatibilidad entre el TRGO y la resina epoxi, favoreciendo la dispersión de las nanopartículas de carbono^{15, 23, 26}. Además, permite disminuir la polarización interfacial carga/resina responsable del drástico aumento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias y con ello, el aumento de la tangente de pérdidas dieléctricas (Figura IV-24). De este modo, los materiales compuestos tienen mayor estabilidad en la constante dieléctrica con respecto a la frecuencia, y valores de conductividad DC y tangente de pérdidas menores.

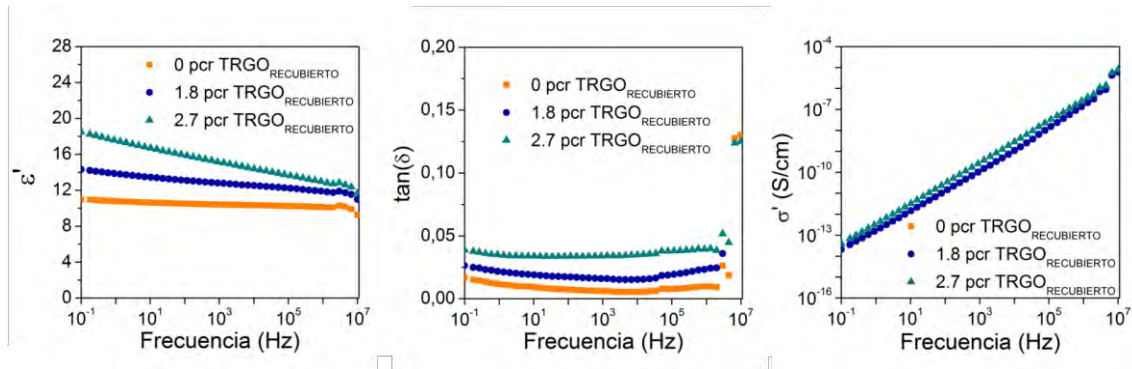


Figura IV-24.- Efecto de la modificación del TRGO con PEG en las propiedades dieléctricas del material compuesto.

Se seleccionaron varios materiales compuestos para medir su rigidez dieléctrica. Las muestras se ensayaron en los laboratorios pertenecientes al Grupo Ormazábal, ASSL (Aislantes Sólidos) y OCL (Ormazábal Corporate Technology). La rigidez dieléctrica de las muestras se determinó mediante la aplicación de un gradiente de voltaje hasta llegar a un valor máximo en el que el material pierde su carácter aislante según la norma ASTM D149, empleando dos metodologías diferentes: medidas en aire (en ASSL) y en un líquido dieléctrico (en OCL) (Figura IV-25). Para llevar a cabo las medidas, se utilizaron probetas circulares con un diámetro de 51 mm y un espesor de 2 mm. Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas IV-8 y IV-9.

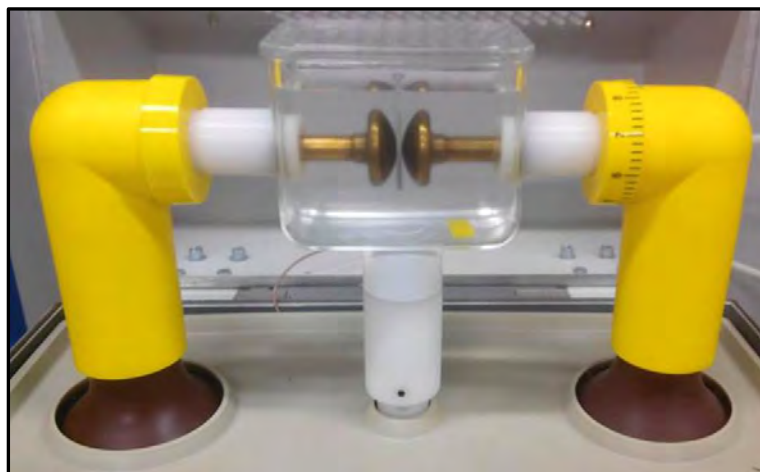


Figura IV-25.- Ensayo de rigidez dieléctrica realizado mediante dos electrodos en forma de setas sumergidos en un líquido dieléctrico (PF-5070 de 3M) en OCL (Ormazábal Corporate Technology).

Tabla IV-8.- Medidas de tensión de perforación de las muestras ensayadas por ASSL.

Muestra	BT _T	Sílice	TRGO	PEG	Tensión de Perforación, kV
M3	-	250	-	-	35.1
M20	-	250	2.7	-	2.0
M55	100	150	-	20	26.9
M58	100	150	2.7	20	14.8

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina)

Tabla IV-9.- Tensión de ruptura y rigidez dieléctrica de las muestras ensayadas por OCL.

Muestra	BT _T	Sílice	TRGO	APTES	PEG	Espesor, mm	Tensión de Perforación, kV	Rigidez dielec. kV/mm
M3	---	250	---	---	---	2.20	52.6 ± 5.0	23.7 ± 2.1
M54	100	150	-	14.4	---	1.79	22.4 ± 1.8	12.6 ± 0.9
M56	100	150	2.7	14.4	---	2.25	44.2 ± 1.4	19.6 ± 0.7
M53	250	---	---	---	20	2.86	35.8 ± 0.6	12.5 ± 0.6
M55	100	150	---	---	20	2.15	41.6 ± 2.8	19.3 ± 1.3
M57	100	150	1.8	---	20	2.46	31.6 ± 2.0	12.8 ± 0.8
M58	100	150	2.7	---	20	2.22	2.4 ± 0.3	1.10 ± 0.2

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina)

La muestra M3 se tomó como referencia para la validación de los materiales como sensores capacitivos. Según el objetivo de la empresa, los materiales deben tener una rigidez dieléctrica superior a 10 kV/mm o una tensión de perforación en torno a 20 kV para poder usarse como sensores capacitivos en redes de media tensión. Se puede observar que la mayoría de las muestras analizadas cumplen con estos requisitos, siendo las formulaciones más prometedoras, la M55 y M56, con valores de rigidez dieléctrica muy elevados próximos a 20 kV. Estos materiales además de como sensores capacitivos se pueden emplear para la encapsulación de convertidores electrónicos de potencia, empleados en fuentes de alimentación o en motores eléctricos³⁴.

Existen una gran variedad de modelos para estudiar el comportamiento dieléctrico de sistemas compuestos de dos a más materiales. Estos modelos se basan en las reglas de las mezclas y permiten predecir, hasta cierto punto, la constante dieléctrica efectiva del material en función de las permitividades de los constituyentes, sus volúmenes fraccionarios y otros parámetros que caracterizan la microestructura de la mezcla³⁵. Uno de los más empleados es el modelo de Lichtenecker o modelo logarítmico³⁶. Este modelo se puede derivar de las ecuaciones de Maxwell si se asume que la carga se conserva, tanto en el material compuesto como en sus componentes, y que los componentes están orientados de manera aleatoria. El modelo se desarrolló inicialmente para sistemas bifásicos, pero se ha extendido a materiales con un mayor número de fases ampliando el número de términos en función del número de cargas incorporadas en la matriz³⁷. El modelo logarítmico modificado viene dado por la siguiente expresión:

$$\log \varepsilon_c = \log \varepsilon_m + \sum_{i=1}^n V_i \log(\varepsilon_i / \varepsilon_m) \quad \text{Ecuación IV.1}$$

Donde ε_c , ε_m , y ε_i son las constantes dieléctricas del material compuesto híbrido, de la resina pura y de la carga i en un compuesto con n cargas, respectivamente. Además V_i corresponde a la fracción en volumen de la carga i en el material compuesto. Se consideró 10^{17} el valor de la constante del TRGO³⁸. Los resultados del modelo muestran una tendencia similar a los valores experimentales (Figuras IV-26 y IV-27). Sin embargo, en todos los casos los valores teóricos son inferiores a los obtenidos experimentalmente. Diversos autores han obtenido resultados similares³⁹⁻⁴¹ que se han atribuido a que el modelo no considera las interacciones interfaciales entre las cargas y la matriz polimérica ni su morfología³⁹, o a la presencia de defectos y porosidades cuando el modelo sobreestimaba los valores de la permitividad dieléctrica⁴⁰⁻⁴¹.

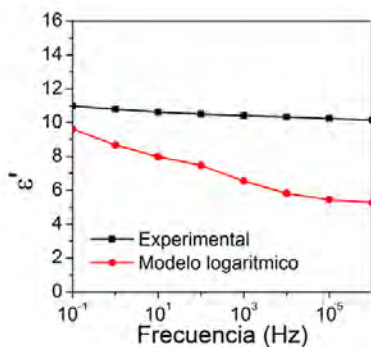


Figura IV-26.- Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos en el material M55.

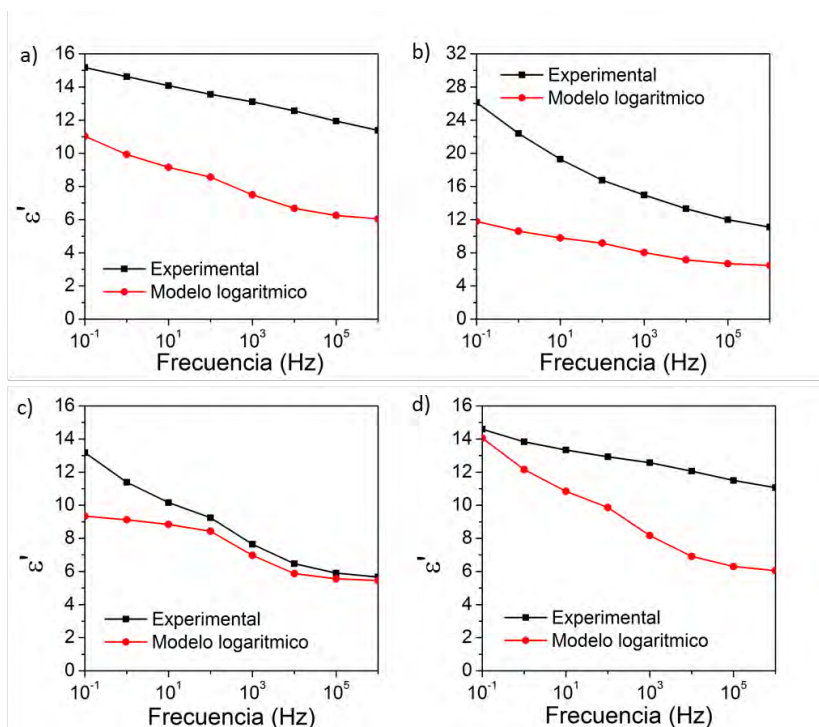


Figura IV-27.- Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos en los materiales: a) M57; b) M58; c) M59; y d) M60.

Con el objetivo de intentar mejorar aún más las propiedades dieléctricas de los materiales compuestos, se propusieron dos posibles alternativas: i) alineación del TRGO mediante la aplicación de un campo eléctrico externo durante la reacción de curado de la resina y ii) empleo de otras cargas conductoras, como los nanotubos de carbono y negro de carbono altamente conductor. Ambas estrategias se discuten en el anexo del capítulo.

IV.4. Conclusiones

Se ha demostrado que la preparación de materiales compuestos híbridos basados en nanopartículas de carbono conductoras de óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO) y partículas cerámicas de titanato de bario de estructura tetragonal (BT_T), es una alternativa viable para producir resinas epoxi eléctricamente aislantes y de alta constante dieléctrica, 5 veces superior a la de la resina. Además, estos materiales presentan una baja tangente de pérdidas y una alta ruptura dieléctrica, en un amplio rango de frecuencias, lo que les hace un material idóneo para su uso como sensores capacitivos de la red eléctrica de medio voltaje o para la encapsulación de convertidores electrónicos de potencia, empleados en fuentes de alimentación o en motores eléctricos.

IV.5. Bibliografía

1. Kuo, D.-H.; Chang, C.-C.; Su, T.-Y.; Wang, W.-K.; Lin, B.-Y., Dielectric properties of three ceramic/epoxy composites. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 85 (1), 201-206.
2. Cheng, K.-C.; Lin, C.-M.; Wang, S.-F.; Lin, S.-T.; Yang, C.-F., Dielectric properties of epoxy resin–barium titanate composites at high frequency. *Materials Letters* **2007**, 61 (3), 757-760.
3. Kim, D. S.; Baek, C.; Ma, H. J.; Kim, D. K., Enhanced dielectric permittivity of BaTiO₃/epoxy resin composites by particle alignment. *Ceramics International* **2016**, 42 (6), 7141-7147.
4. Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J. K., Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Materials* **2014**, 26 (31), 5480-5487.
5. Ahmadipour, M.; Ain, M. F.; Ahmad, Z. A., A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. *Nano-Micro Letters* **2016**, 8 (4), 291-311.
6. do Nascimento, E.; Ramos, A.; Windmoller, D.; Reig Rodrigo, P.; Teruel Juanes, R.; Ribes Greus, A.; Amigó Borrás, V.; Coelho, L. A. F., Breakdown, free-volume and dielectric behavior of the nanodielectric coatings based on epoxy/metal oxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, 27 (9), 9240-9254.
7. Su, Y.; Ren, Y.; Chen, G.-X.; Li, Q., Fabrication of high-k epoxy composites with low dielectric loss based on polymer shell-coated multiwalled carbon nanotubes. *RSC Advances* **2016**, 6 (59), 53867-53872.

8. Zhang, X.; He, Q.; Gu, H.; Wei, S.; Guo, Z., Polyaniline stabilized barium titanate nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites with high dielectric permittivity and reduced flammability. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (16), 2886-2899.
9. Phan, T. T. M.; Chu, N. C.; Luu, V. B.; Xuan, H. N.; Pham, D. T.; Martin, I.; Carrière, P., Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO₃ nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2016**, *1* (1), 90-97.
10. Zhang, Z.; Luo, S.; Yu, S.; Guan, Z.; Sun, R.; Wong, C.-P., Significantly enhanced dielectric and energy storage performance of blend polymer-based composites containing inorganic 3D-network. *Materials & Design* **2018**, *142*, 106-113.
11. Luo, S.; Shen, Y.; Yu, S.; Wan, Y.; Liao, W.-H.; Sun, R.; Wong, C.-P., Construction of a 3D-BaTiO₃ network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites. *Energy & Environmental Science* **2017**, *10* (1), 137-144.
12. You, X.; Chen, N.; Du, G., Constructing three-dimensionally interwoven structures for ceramic/polymer composites to exhibit colossal dielectric constant and high mechanical strength: CaCu₃Ti₄O₁₂/epoxy as an example. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, *105*, 214-222.
13. Wang, Z.; Cheng, Y.; Yang, M.; Huang, J.; Cao, D.; Chen, S.; Xie, Q.; Lou, W.; Wu, H., Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy composites using core/shell structured Si/SiO₂/Polydopamine. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *140*, 83-90.
14. Zhu, X.; Luo, S.; Yu, S.; Chu, B.; Sun, R.; Wong, C. En *Fabricating 3D BT-BN/epoxy Composites with High Dielectric Performance*, 2018 19 International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 8-11 Aug. 2018; 2018; 1213-1218.
15. Lai, M.; Yu, S.; Yang, W.; Sun, R. En *Preparation and evaluation of embedded capacitors with high permittivity BT/ER composites by graft modified method*, Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2014 15th International Conference on, IEEE: 2014; 388-390.
16. Qing, Y.; Yang, Z.; Wen, Q.; Luo, F., CaCu₃Ti₄O₁₂ particles and MWCNT-filled microwave absorber with improved microwave absorption by FSS incorporation. *Applied Physics A* **2016**, *122* (7), 640.
17. Trottier, E. C.; Affrossman, S.; Pethrick, R. A., Dielectric studies of epoxy/polyester powder coatings containing titanium dioxide, silica, and zinc oxide pigments. *Journal of Coatings Technology and Research* **2012**, *9* (5), 525-539.
18. Zhi-Min, D.; Tao, Z.; Sheng-Hong, Y.; Jin-Kai, Y.; Jun-Wei, Z.; Hong-Tao, S.; Jian-Ying, L.; Qiang, C.; Wan-Tai, Y.; Jinbo, B., Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity. *Advanced Materials* **2009**, *21* (20), 2077-2082.

19. Li, L.; Zheng, S., Enhancement of dielectric constants of epoxy thermosets via a fine dispersion of barium titanate nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (16), 43322-43332.
20. Hashemi, R.; Weng, G. J., A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. *Carbon* **2016**, *96*, 474-490.
21. Jo, H. S.; Lee, G. W., Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Silica-Reinforced Epoxy Composites by Using Experiment and Empirical Model. *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4* (5), 6178-6187.
22. Huang, X.; Jiang, P.; Tanaka, T., A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2011**, *27* (4), 8-16.
23. Lai, M.; Yu, S.; Sun, R., Ceramic/polymer composites with enhanced permittivity and low dielectric loss through grafting modification of polymer matrix by polyethylene glycol. *Materials Letters* **2014**, *122*, 45-48.
24. Chruściel, J. J.; Leśniak, E., Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Progress in Polymer Science* **2015**, *41*, 67-121.
25. Iijima, M.; Sato, N.; Wuled Lenggoro, I.; Kamiya, H., Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *352* (1), 88-93.
26. Lai, M.; Yu, S.; Sun, R.; Zeng, X.; Luo, S.; Wong, C.-P., Effects and mechanism of graft modification on the dielectric performance of polymer-matrix composites. *Composites Science and Technology* **2013**, *89*, 127-133.
27. Li, H.; Wang, C.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Wang, H.; Peng, Z. En *Influence of grafting modification on dielectric properties of epoxy-grafted SiO₂/Epoxy composites*, High Voltage Engineering and Application (ICHVE), 2016 IEEE International Conference on, IEEE: 2016; 1-4.
28. Caballero, A.; Fernández, J.; Duran, P.; Moure, C., Titanato de bario cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1994**, *33* (1), 5-21.
29. Fan, B.-H.; Zha, J.-W.; Wang, D.; Zhao, J.; Zhang, Z.-F.; Dang, Z., Preparation and Dielectric Behaviors of Thermoplastic and Thermosetting Polymer Nanocomposite Films Containing BaTiO₃ Nanoparticles with Different Diameters. *Composites Science and Technology* **2013**, *80*, 66-72.
30. Ashiri, R.; Nemati, A.; Ghamsari, M. S.; Sanjabi, S.; Aalipour, M., A modified method for barium titanate nanoparticles synthesis. *Materials Research Bulletin* **2011**, *46* (12), 2291-2295.
31. Hung, K.-M.; Yang, W.-D.; Huang, C.-C., Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, *23* (11), 1901-1910.

32. Rajib, M.; Shuvo, M. A. I.; Karim, H.; Delfin, D.; Afrin, S.; Lin, Y., Temperature influence on dielectric energy storage of nanocomposites. *Ceramics International* **2015**, *41* (1), 1807-1813.
33. Yang, W.; Yu, S.; Luo, S.; Sun, R.; Liao, W.-H.; Wong, C.-P., A systematic study on electrical properties of the BaTiO₃-epoxy composite with different sized BaTiO₃ as fillers. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *620*, 315-323.
34. Yao, Y.; Chen, Z.; Lu, G.-Q.; Boroyevich, D.; Ngo, K. D. T., Dielectric strength of Al₂O₃/silicone composites after high-temperature aging. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131* (23), 41170-41179.
35. Sihvola, A., Homogenization principles and effect of mixing on dielectric behavior. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2013**, *11* (4), 364-373.
36. Simpkin, R., Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **2010**, *58* (3), 545-550.
37. Zhou, W.; Yu, D., Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *118* (6), 3156-3166.
38. Wu, C.-C.; Su, C.-C.; Yang, C.-F., Preparation, structure and properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites. *Synthetic Metals* **2015**, *205*, 98-105.
39. Yoon, S. K.; Lee, H. G.; Lee, W. S.; Kim, E. S., Dielectric properties of ZnNb₂O₆/epoxy composites. *Journal of Electroceramics* **2013**, *30* (1-2), 93-97.
40. Kim, P.; Doss, N. M.; Tillotson, J. P.; Hotchkiss, P. J.; Pan, M.-J.; Marder, S. R.; Li, J.; Calame, J. P.; Perry, J. W., High Energy Density Nanocomposites Based on Surface-Modified BaTiO₃ and a Ferroelectric Polymer. *ACS Nano* **2009**, *3* (9), 2581-2592.
41. Sebastian, M. T.; Jantunen, H., Polymer-Ceramic Composites of 0-3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2010**, *7* (4), 415-434.
42. Gallego, M. M. Development of epoxy nanocomposites based on carbon nanostructures. Universidad Rey Juan Carlos, 2015.
43. Martin-Gallego, M.; Hernández, M.; Lorenzo, V.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.; Sangermano, M., Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers. *Polymer* **2012**, *53* (9), 1831-1838.
44. Martin-Gallego, M.; Verdejo, R.; Khayet, M.; de Zarate, J. M. O.; Essalhi, M.; Lopez-Manchado, M. A., Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 610-616.
45. Martin-Gallego, M.; Bernal, M.; Hernandez, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A., Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal* **2013**, *49* (6), 1347-1353.

46. Martin-Gallego, M.; Yuste-Sanchez, V.; Sanchez-Hidalgo, R.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A., Epoxy Nanocomposites filled with Carbon Nanoparticles. *The Chemical Record* **2018**, *18*, 929-939.

IV.6. ANEXO

i) *Aplicación de un campo eléctrico*

De forma paralela a la realización de las medidas de ruptura dieléctrica y considerando estudios recientes sobre alineación de cargas como medio de aumentar la constante dieléctrica del material compuesto, nos planteamos desarrollar un protocolo de orientación de las láminas de TRGO o de las cargas ferromagnéticas.

El principal obstáculo de este protocolo es la obtención de probetas aisladas. Por ello se evaluaron distintos dispositivos o montajes:

- Molde de silicona con electrodos de aluminio (Figura IV-28)
- Molde de teflón con electrodos de cobre o de aluminio (Figura IV-29)

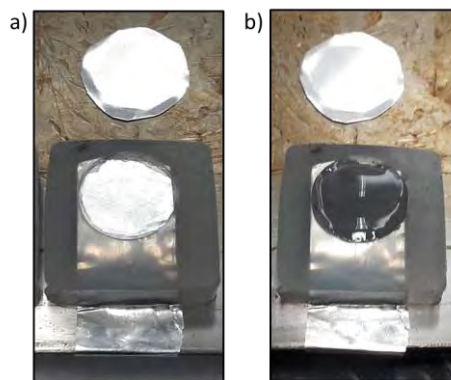


Figura IV-28.- Molde de silicona con electrodos de aluminio: a) vacío y b) con el material líquido antes del tratamiento.

Se realizó un primer diseño adaptando los moldes existentes de silicona donde se introdujeron los electrodos de aluminio (Figura28). Tras unas primeras medidas y observando mejoras en la permitividad, se pasó a diseñar un molde de teflón. Este molde permite obtener probetas más perfectas que no necesitan mecanizado, y en el que se asegura un cierre perfecto (Figura IV-29).

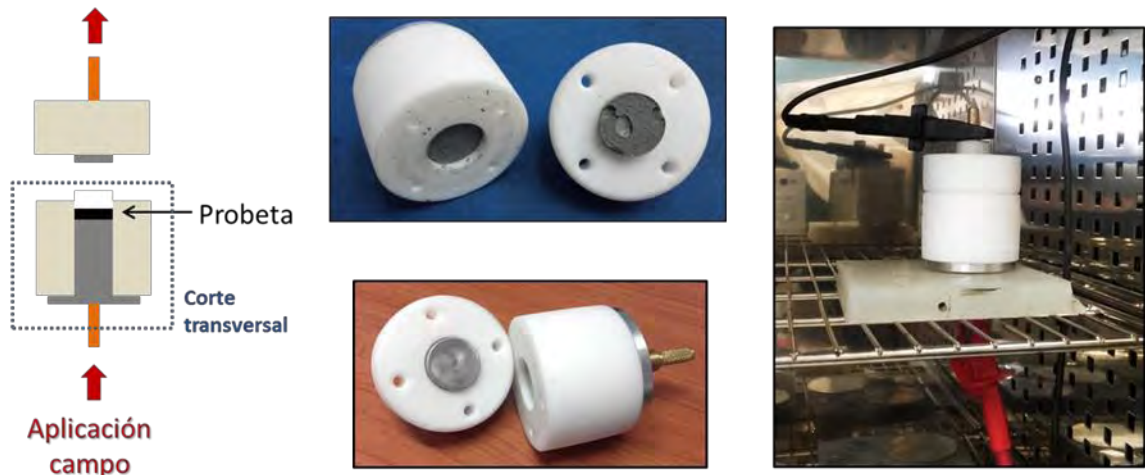


Figura IV-29.- a) Esquema del diseño del molde de teflón; b) molde con electrodos de cobre (arriba) y de aluminio (abajo) y c) montaje final aplicando un campo eléctrico.

Los ensayos se realizaron aplicando un voltaje de 600 V de corriente continua (DC) durante las dos últimas horas del tratamiento térmico a 80 °C, ya que inicialmente se hacía imposible la aplicación del campo debido a la alta conductividad del nanofluido. Los materiales ensayados se describen en la Tabla IV.10.

La morfología de los materiales híbridos muestra la tendencia de las láminas del TRGO a alinearse en la dirección del campo eléctrico con independencia del tipo de molde utilizado (Figura IV-30).

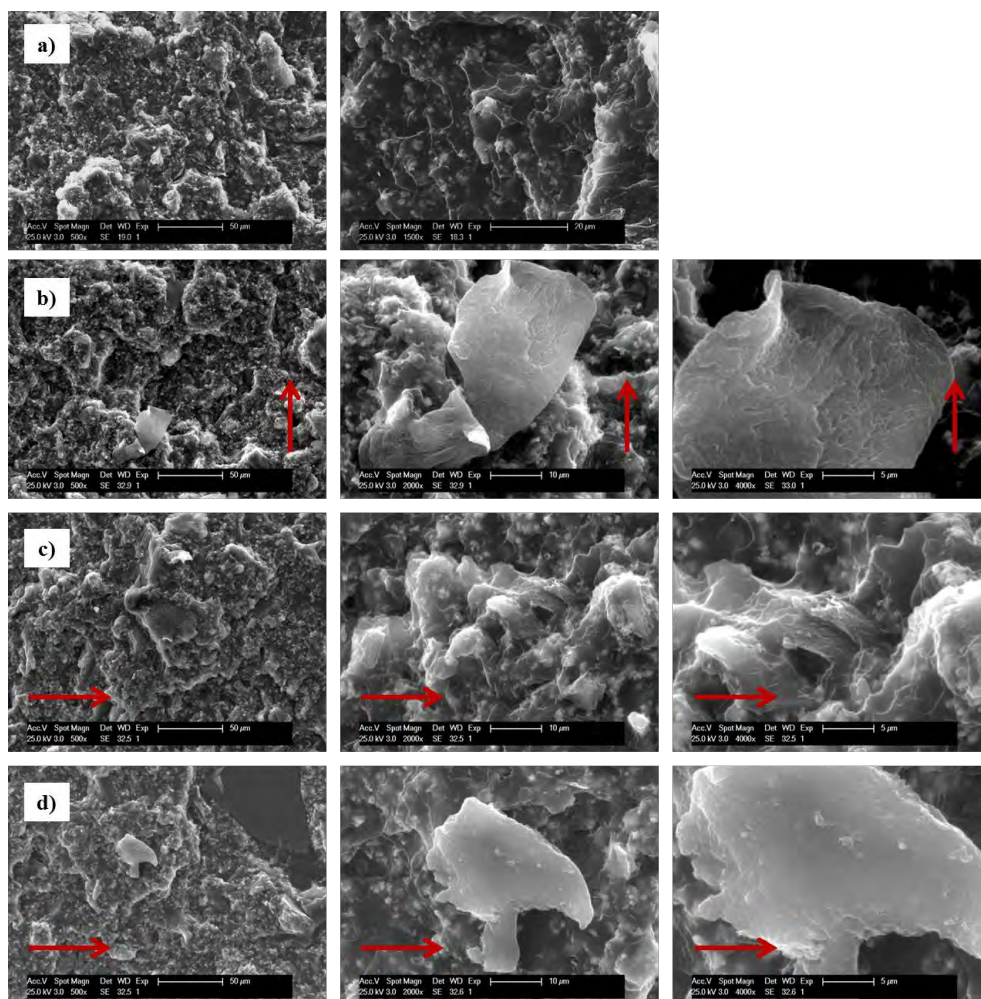


Figura IV-30.- Imágenes del material compuesto, M58 (2.7 pcr de TRGO, 100 pcr de BT_T, y 150 pcr de sílice): a) sin aplicar el campo eléctrico, escala de 50 μm y 20 μm, respectivamente; aplicando el campo eléctrico: b) en molde de silicona y aluminio; c) en molde de teflón y cobre; d) en molde de teflón y aluminio; escala de 50 μm, 10 μm y 5 μm. La flecha roja indica la dirección del campo eléctrico aplicado.

Las propiedades dieléctricas mostraron que la aplicación de un campo eléctrico mejoró la constante dieléctrica, y aumentó la conductividad DC a 0.1 Hz en uno a dos órdenes de magnitud, si bien no llega a formar una red de percolación eléctrica ya que no se detecta un plateau en la conductividad eléctrica con la frecuencia. Por su parte, aumenta por encima de 0.1 a bajas frecuencias (Figura IV-31). Los resultados se indican la Tabla IV-10.

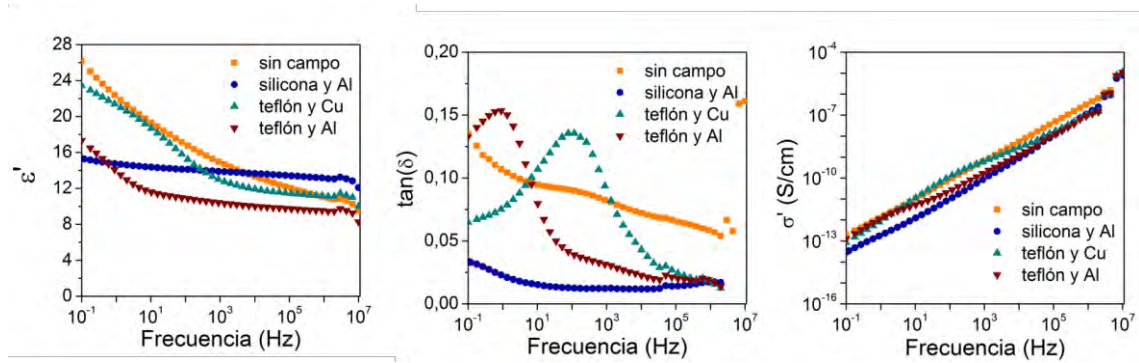


Figura IV-31.- Efecto de la aplicación de un campo eléctrico en función del tipo de molde.

Tabla IV-10.- Propiedades dieléctricas del material compuesto M58 (100 pcr de BT_T, 150 pcr de sílice y 2.7 pcr de TRGO) al aplicar un voltaje de 600 V durante la reacción de curado, en función del tipo de molde.

Muestra	Molde	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$
M59	Silicona + Al	15.3	2.9×10^{-14}	0.034
M60	Teflón + Cu	23.4	8.5×10^{-14}	0.065
M61	Teflón + Al	17.3	1.3×10^{-13}	0.133

ii) *Material compuesto resina epoxi/nanopartículas de carbono*

Además de la utilización del TRGO como carga conductora, se han utilizado otras dos nanopartículas eléctricamente conductoras, como son los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y negro de carbono altamente conductor (CB).

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

Estudios previos del grupo⁴²⁻⁴⁶ demostraron que la incorporación de pequeñas cantidades de MWCNTs mejoraba significativamente las propiedades eléctricas de la resina epoxi. Por ello, y con el objetivo de conseguir un efecto sinérgico entre las cargas, se prepararon materiales compuestos epoxi/MWCNTs e híbridos MWCNTs/TRGO y MWCNTs/BT_T, como se indican en la Tabla IV-11. En este caso, debido al aumento de la viscosidad de la resina al añadir los MWCNTs, se decidió usar el endurecedor como medio de dispersión ya que tiene una menor viscosidad.

Tabla IV-11.- Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos preparados con MWCNTs.

Muestra	MWCNT	TRGO	BT _T	Sílice	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
M62	0.36	-	-	300	7.3	2.6×10^{-13}	-	-
M63	0.90	-	-	200	$>10^5$	6.7×10^{-6}	-	-
M64	0.18	0.9	-	300	6.6	6.1×10^{-15}	0.016	-
M65	0.36	-	100	150	13.6	5.6×10^{-14}	0.074	0.3929

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

En general, los MWCNTs requieren una menor concentración que el TRGO para formar una red de percolación eléctrica en la resina (Figura IV-32).

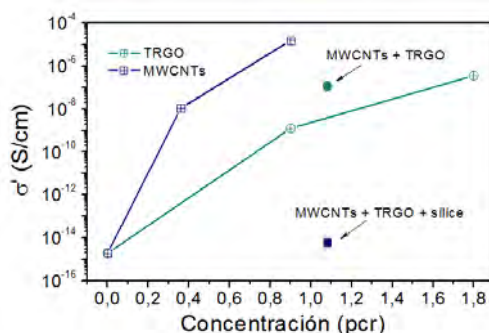


Figura IV-32.- Efecto de concentración de carga en la conductividad del material a 0.1 Hz.

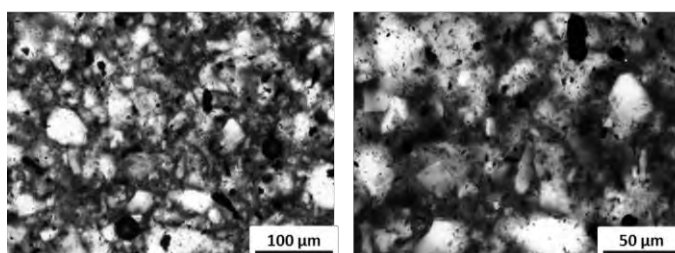


Figura IV-33.- Micrografías ópticas del nanofluido, M64 (0.9 pcr de TRGO, 0.18 pcr de MWCNTs y 300 pcr de sílice), escalas de 100 y 50 μ m.

La Figura IV-33 muestra la dispersión por microscopía óptica del nanofluido, M64, donde se observa la presencia de aglomerados. Como ya se comentó previamente en la morfología de los nanofluidos resina/TRGO (Figura IV-6), la dispersión de las nanopartículas en el endurecedor no es tan efectiva ya que su viscosidad es muy baja y no permite la suficiente cizalla para romper los aglomerados durante el mezclado.

La incorporación de los MWCNTs tiende a mejorar ligeramente las propiedades dieléctricas del material compuesto resina/TRGO (Figura IV-34). Así la constante dieléctrica medida a 0.1 Hz aumentó de 5.7 a 6.6 con la incorporación de los MWCNTs, con tangentes de pérdidas por debajo de 0.01 y manteniendo el carácter aislante del material en el rango de frecuencias analizado. No obstante, las mejoras observadas no son tan significativas como para pensar en que se ha producido un efecto sinérgico entre ambas nanopartículas de carbono.

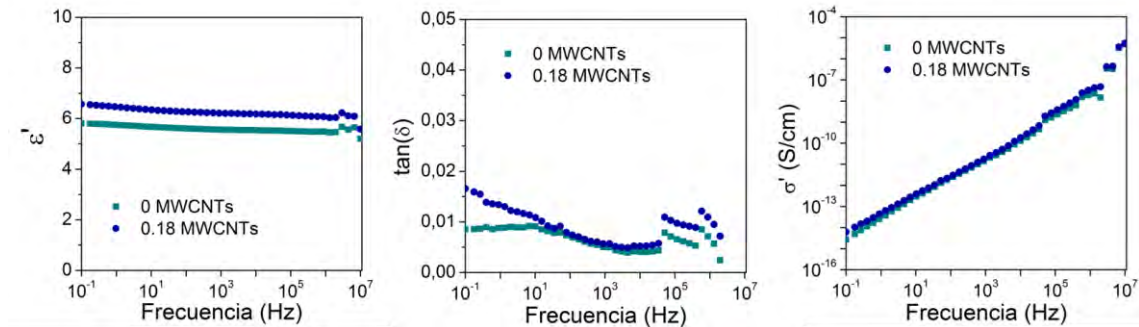


Figura IV-34.- Propiedades dieléctricas del material compuesto, M64, y M21.

Por su parte, el material compuesto híbrido MWCNTs/BT_T mostró una sensible mejora de la constante dieléctrica alcanzando un valor de 13.6, lo que supone un incremento del 25 % respecto al material compuesto con BT_T (M55) y de más del 200 % respecto a la resina pura (M1) (Figura IV-35). La incorporación de tan solo 0.36 pcr de MWCNTs al material compuesto con BT_T, dio lugar a un material con una constante dieléctrica similar a la que se obtenía al incorporar 1.8 pcr de TRGO (M58).

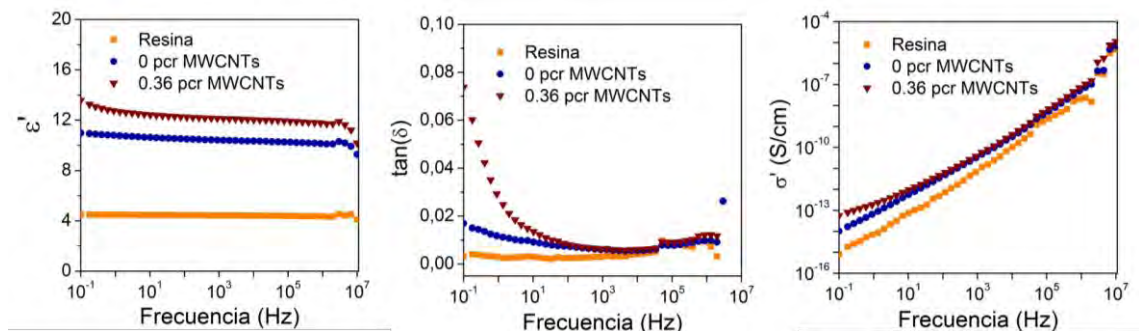


Figura IV-35.- Propiedades de materiales híbridos con 100 pcr de BaTiO₃ y 150 pcr de sílice.

Negro de carbono de alta conductividad

Atendiendo a la morfología de la partícula del negro de carbono (CB) y a su carácter conductor se decidió incorporar el CB en la formulación, esperando que su forma esférica permitiese una mejor acomodación entre los intersticios de las cargas cerámicas para evitar la formación de caminos conductores que producen que el material sea eléctricamente conductor, y además, conseguir un sistema formado de pequeños condensadores. Para ello, se analizó el efecto del negro de carbono sobre las propiedades dieléctricas de la resina variando su concentración desde 0.45 a 1.80 pcr en la formulación (Tabla IV-12). Las microfotografías tomadas por microscopia electrónica de barrido ponen de manifiesto que el CB se dispersa de forma homogénea en la resina epoxi con 250 pcr de sílice (Figura IV-36).

Tabla IV-12.- Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos con negro de carbono a temperatura ambiente y 0.1 Hz.

Muestra	Sílice	BT _T	CB	ε'	σ' (S/cm)	tan (δ)	λ (W/mK)
M3	250	---	---	8.1	6.3 x 10 ⁻¹⁵	0.014	---
M66	250	---	0.45	10.5	7.7 x 10 ⁻¹⁵	0.013	---
M67	250	---	0.67	13.8	1.3 x 10 ⁻¹⁴	0.016	0.4700
M68	250	---	0.79	30.0	7.7 x 10 ⁻¹⁴	0.046	0.3719
M69	250	---	0.90	204	9.4 x 10 ⁻¹³	29.99	0.4357
M70	250	---	1.35	707	1.1 x 10 ⁻⁹	0.021	0.4340
M71	250	---	1.80	240	2.8 x 10 ⁻¹³	0.083	0.2512
M55	150	100	---	10.9	1.0 x 10 ⁻¹⁴	0.017	0.4570
M72	150	100	0.90	18.3	1.7 x 10 ⁻¹⁴	0.017	0.3247
M73	150	100	1.35	537	9.3 x 10 ⁻¹²	0.311	0.2958
M74	150	100	1.80	225	4.2 x 10 ⁻⁹	335	0.3728

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

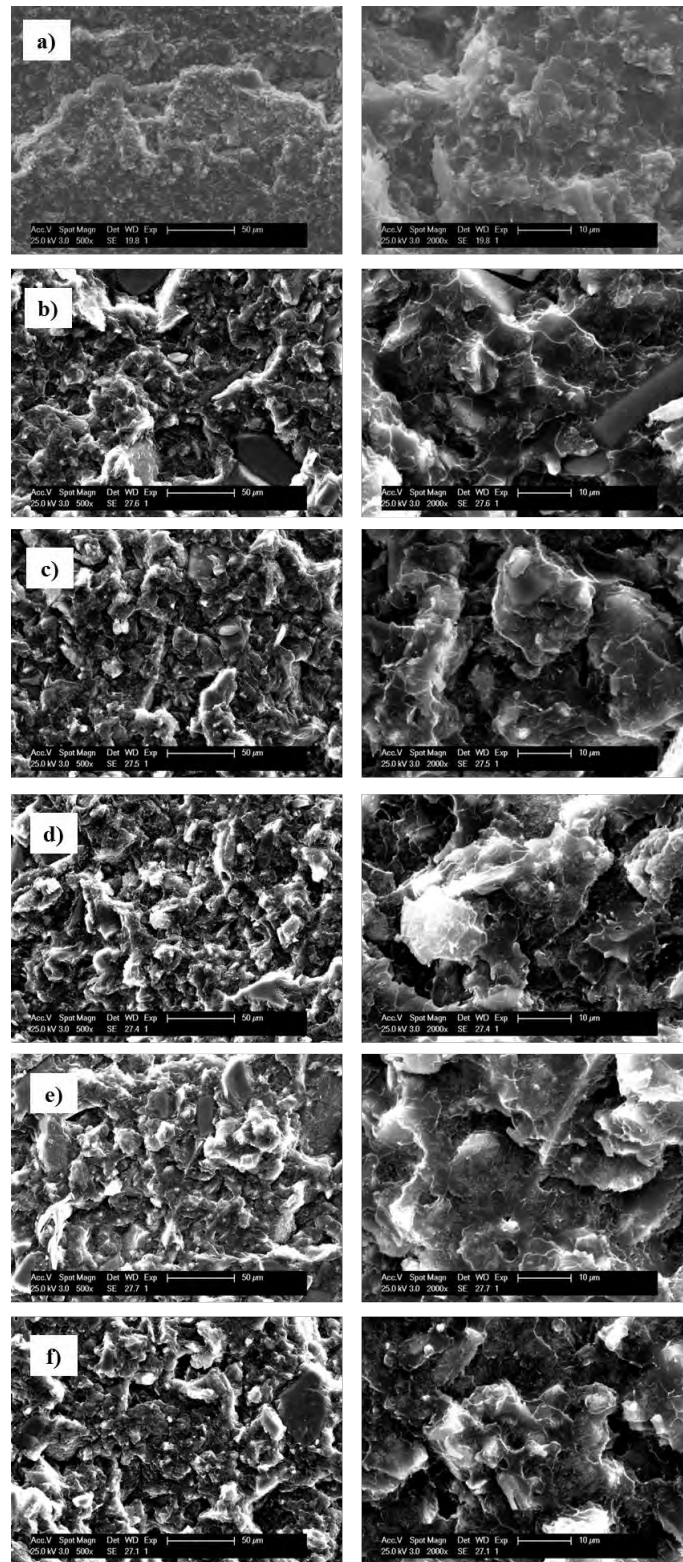


Figura IV-36.- Imágenes de SEM de material compuesto cargado con 250 pcr de sílice y a) 0.45, b) 0.67, c) 0.79, d) 0.90, e) 1.35, f) 1.80 pcr de CB a escalas de 50 y 10 μm .

Al igual que sucede con las otras nanopartículas de carbono estudiadas, TRGO y MWCNTs, el negro de carbono por encima de una concentración límite, 0.79 pcr crea caminos conductores que dan lugar a un material eléctricamente conductor (Figura IV-37). A concentraciones inferiores a la percolativa (M68), el material es aislante con una alta constante dieléctrica de 30, 4 veces superior a la de la resina cargada con 250 pcr de sílice (M3), y con una tangente de pérdidas dieléctricas inferior a 0.1.

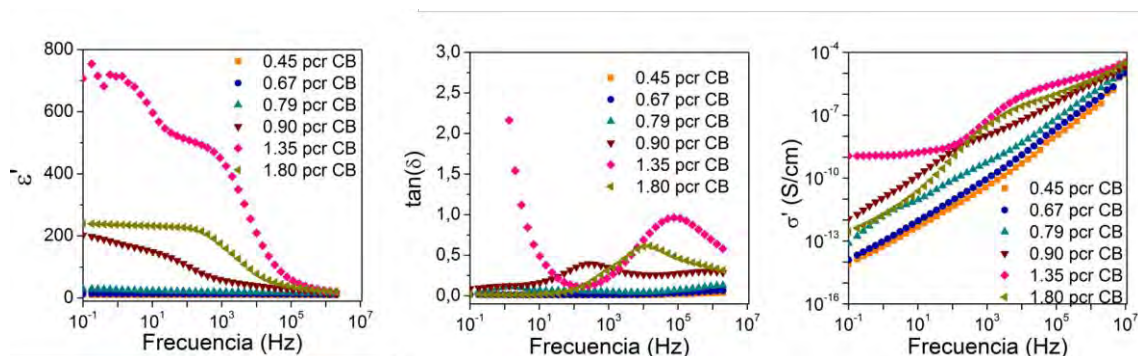


Figura IV-37.- Efecto del contenido de CB en la a) permitividad dieléctrica; b) conductividad eléctrica y c) tangente de pérdidas para materiales con 250 pcr de sílice.

Por ello, se prepararon materiales compuestos híbridos con 100 pcr de BT_T y 150 pcr de sílice a concentraciones de CB ligeramente superiores a la concentración de percolación eléctrica (Tabla IV-12). La incorporación de 0.9 pcr de negro de carbono mejoró la constante dieléctrica del material híbrido (M55) en más de un 60 %, aumentando la constante dieléctrica de 10.9 a 18.3. Más aún, el material presenta una constante dieléctrica similar a la que se obtiene con el TRGO pero a una menor concentración. Además, la pérdida dieléctrica del sistema mostró valores muy bajos alrededor de 0.03. El negro de carbono permite obtener un material aislante con una constante dieléctrica en torno a 18, estable con la frecuencia y con bajas pérdidas dieléctricas (Figura IV-38). A concentraciones superiores de negro de carbono, el material es eléctricamente conductor (M73 y M74).

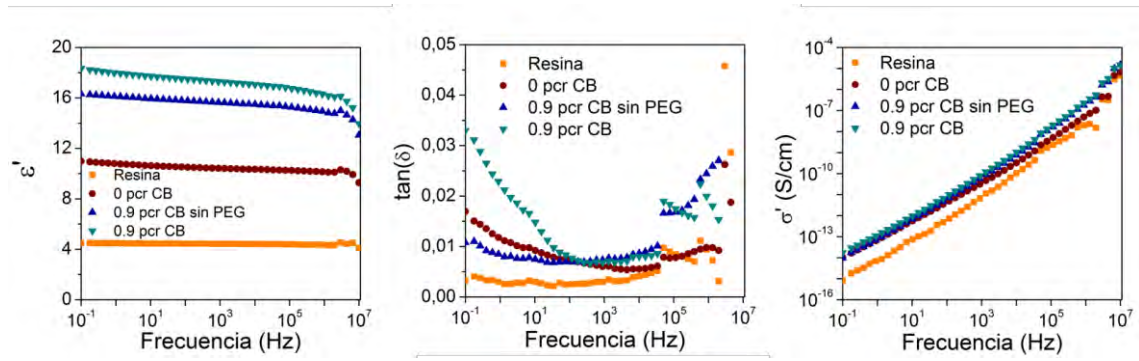


Figura IV-38.- Propiedades dieléctricas del material híbrido con 0.9 pcr de CB, 100 pcr de BT_T y 150 pcr de sílice.

CAPÍTULO V

Mezclas resina epoxi/polímero conductor

- V.1. Introducción
- V.2. Mezclas resina epoxi/polianilina
- V.3. Mezclas resina epoxi/PANI-celulosa
- V.4. Síntesis de polímeros conductores. Mezclas
resina epoxi/polímero conductor
- V.5. Conclusiones
- V.6. Bibliografía

V.1. Introducción

La incorporación de cargas, como las cerámicas o las de carbono para la preparación de materiales compuestos, ha sido la estrategia empleada hasta ahora (véase Capítulo IV) para lograr una mejora en las propiedades dieléctricas de las resinas epoxi. Aunque se han conseguido materiales que cumplieran los requisitos de la empresa en cuanto a permitividad y ruptura dieléctrica, se decidió analizar una vía alternativa mediante la preparación de mezclas poliméricas de resina epoxi con polímeros conductores (PC)¹⁻⁴. Los materiales poliméricos conductores poseen propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas similares a los metales⁵⁻⁶. Los polímeros conductores más empleados son la polianilina (PANI) y el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

La PANI y sus derivados se consideran uno de los polímeros conductores más prometedores debido a su alto rendimiento de polimerización, conductividad eléctrica controlable, buena estabilidad y coste relativamente bajo⁷⁻⁸. Aunque fue descubierto hace más de 150 años, no ha sido hasta estos últimos 20 años cuando ha empezado a ser la base de distintas investigaciones científicas debido al descubrimiento de sus propiedades eléctricas. La mezcla de PANI con polímeros termoestables aislantes es un área de investigación activa impulsada por la posibilidad de combinar las buenas propiedades eléctricas con la procesabilidad de la resina⁹⁻¹². Además, la PANI gana terreno dentro de la familia de los polímeros conductores debido a su facilidad de síntesis, y dopaje. La buena dispersión de la PANI y su compatibilidad con matrices termoestables son factores esenciales para conseguir las propiedades dieléctricas deseadas¹². El PEDOT por su parte ha atraído mucha atención para su utilización en diferentes aplicaciones debido a su conductividad eléctrica, estabilidad electroquímica y bajo coste¹³⁻¹⁷. Además, mediante la variación del método de síntesis y/o de las condiciones de procesado se puede tener un control de sus propiedades conductoras que permite al PEDOT ser un material interesante para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas¹⁷⁻¹⁹.

En el presente capítulo se han empleado PC comerciales, así como PC sintetizados en el laboratorio.

V.2. Mezclas resina epoxi/polianilina

Se seleccionó una PANI comercial suministrada por Aldrich[®] Chemistry (Figura V-1). La PANI seleccionada (emeraldine salt) se prepara mediante oxidación química con ácido sulfónico. Tiene un peso molecular $> 15000 \text{ g mol}^{-1}$, y está en forma de polvo con un tamaño de partícula entre 3-100 μm y una conductividad entre 2-4 S/cm, medida a partir de una pastilla prensada según norma ASTM F8.

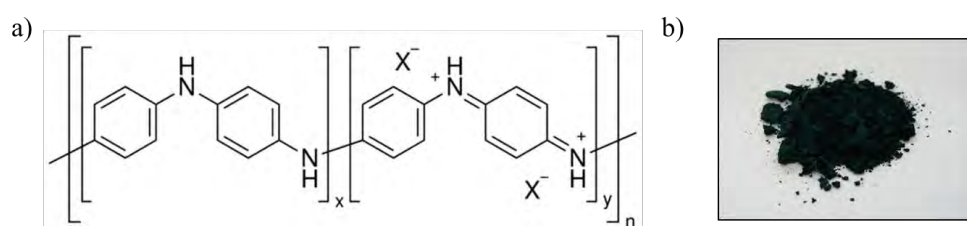


Figura V-1.- a) Estructura de la PANI; b) PANI (emeraldine salt).

Una buena dispersión de la PANI en la matriz termoestable es necesaria para alcanzar un material con buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Por ello, se utilizaron dos metodologías para la preparación de las mezclas: mezclado por calandra, siguiendo el mismo protocolo empleado en la dispersión de las cargas de carbono (véase Capítulo II) y un equipo de centrifugado dual asimétrico (SpeedMixer[®] DAC 1100.1 FVZ de Hauschild), que permite mezclar partículas en matrices termoestables sin que se ocluya aire durante el proceso de mezclado (Figura V-2).

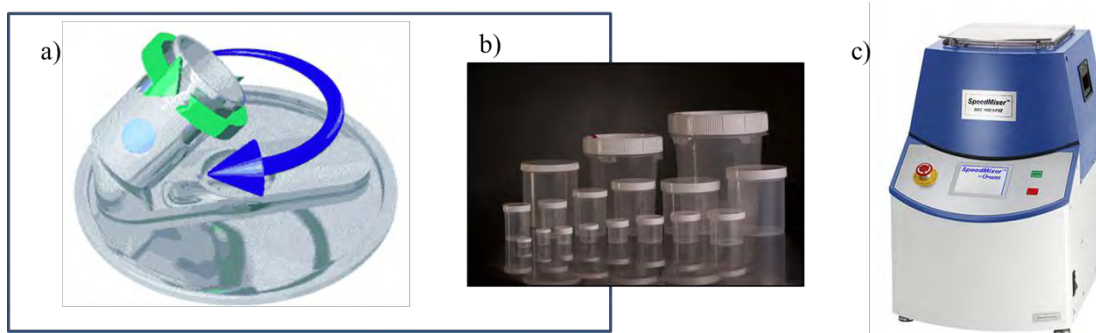


Figura V-2.- a) Tecnología de centrifugado dual asimétrico del mezclador; b) Contenedores de polipropileno para las mezclas; c) SpeedMixer[®] DAC 1100.1 FVZ.

La principal ventaja del SpeedMixer es que se puede usar con resinas con una muy alta viscosidad. El movimiento dual de los contenedores a partir de esta tecnología de centrifugado asimétrico puede entenderse atendiendo a la Figura V-2.a. Este método de dispersión parte de la formación de una mezcla concentrada (o masterbatch), a partir de la cual se van haciendo diluciones. Para la preparación de este masterbatch, las condiciones dinámicas se optimizan en función del tiempo y de la velocidad de rotación del equipo, y se consigue una distribución homogénea de macro-aglomerados. La velocidad se fijó en 4000 rpm, velocidad mínima del equipo, y se van aumentando los tiempos hasta observar que no hay cambios en la dispersión por microscopía óptica. Posteriormente, se aumentó la velocidad de rotación para romper los macro-aglomerados y conseguir así una dispersión óptima de la PANI. Por tanto, las condiciones de mezclado dinámicas optimizadas de la mezcla masterbatch son las siguientes:

- Mezclado durante 30 s a 4000 rpm
- Mezclado durante 30 s a 8000 rpm

Las condiciones de mezclado programada para la preparación de las mezclas diluidas (Figura V-3) a partir de la mezcla masterbatch son:

- Mezclado durante 30 s a 8000 rpm

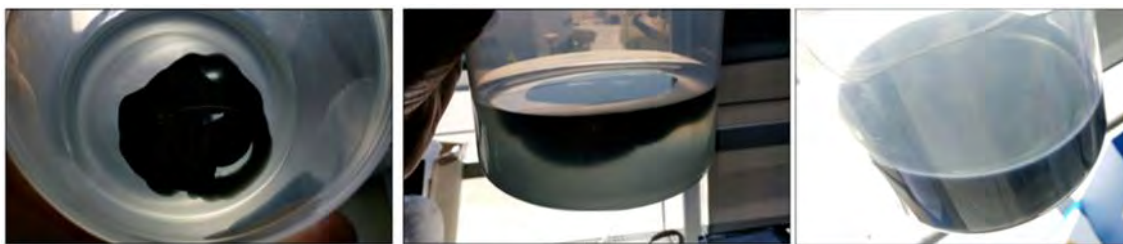


Figura V-3.- Imágenes de la dilución de la mezcla masterbatch.

Una vez preparada la mezcla resina/PANI por calandra y SpeedMixer, se curaron empleando la metodología detallada en el Capítulo II y resumida a continuación. Se mezcló la mezcla con el endurecedor en un reactor a vacío, a 2400 rpm, durante 45 min y a 60 °C. Posteriormente, se vertió en moldes de silicona precalentados a 80 °C. El tratamiento térmico para el sistema epoxi consiste en un curado durante 4 horas a 80 °C seguido de un post-curado de 8 horas a 140 °C en una estufa. Se prepararon mezclas de resina epoxi/PANI variando la concentración

del PC desde 1.8 pcr (1 % en peso) a 30 pcr (17 % en peso). Las mezclas resina epoxi-PANI comercial preparadas se indican en la Tabla V-1.

Tabla V-1.- Propiedades dieléctricas medidas a 0.1 Hz de las mezclas resina epoxi/PANI comercial preparadas por dos métodos de dispersión: mezclado por calandra y SpeedMixer.

Muestra	PANI	Método	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
M1	-	-	4.5	8.0×10^{-16}	0.003	0.1476
PC1	1.8	calandra	7,6	4.9×10^{-15}	0.015	0.1306
PC2	5.4	calandra	8,6	2.5×10^{-15}	0.029	0.1428
PC3	15	calandra	9,4	2.0×10^{-14}	0.046	-
PC4	30	calandra	33,7	3.0×10^{-13}	0.161	-
PC5	1.8	SpeedMixer	6.9	1.2×10^{-15}	0.003	-
PC6	4.5	SpeedMixer	7.9	1.5×10^{-15}	0.003	-
PC7	7.5	SpeedMixer	9.4	2.1×10^{-15}	0.004	-
PC8	22.5	SpeedMixer	22.5	1.1×10^{-14}	0.018	-

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

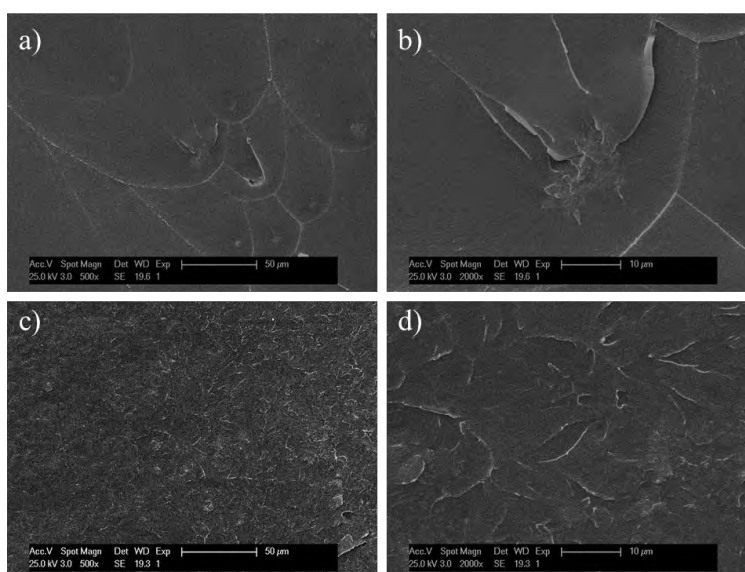


Figura V-4.- Imágenes de SEM de las mezclas preparadas con el SpeedMixer con a), b) 1.8 pcr; c), d) 22.5 pcr de PANI, escalas de 50 y 10 µm.

La morfología de las mezclas se analizó por microscopía electrónica de barrido, SEM (Figura V-4 y V-5). En la superficie de fractura se observaron zonas ricas en resina y zonas en las que predominaron agrupaciones de PANI, claramente distinguibles en las mezclas a partir de 5.4

per de PC. A medida que aumenta el contenido de PANI en la mezcla, dichas agrupaciones crecen en número y en tamaño debido a la diferencia de polaridad entre ambos polímeros²⁰.

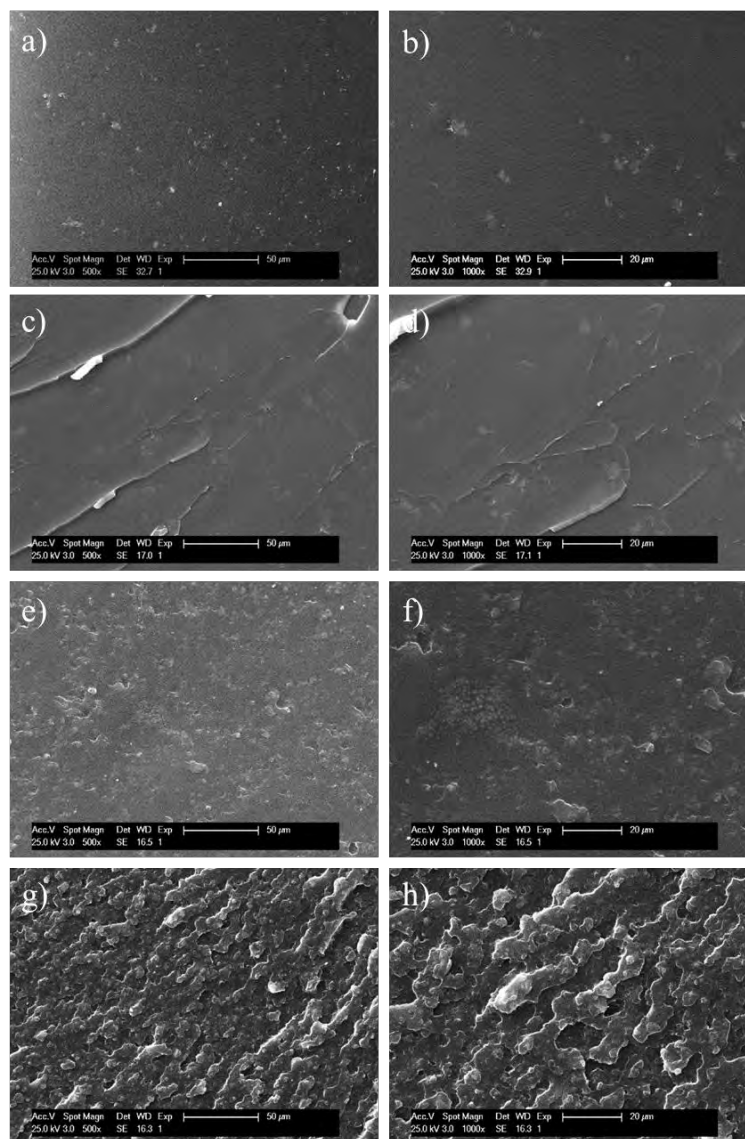


Figura V-5.- Imágenes de SEM de la mezcla de epoxi con: a), b) 1.8 pcr; c), d) 5.4 pcr; e), f) 15 pcr; y g), h) 30 pcr de PANI comercial, escalas de 50 y 20 µm.

Debido a la presencia de estos aglomerados, los valores de la constante dieléctrica mostraron un aumento moderado con el contenido de PANI, y, salvo a bajas frecuencias, se observó una dependencia lineal con la concentración. Este efecto es más evidente en las mezclas preparadas por SpeedMixer, de ahí que en general, mostraron un menor valor de permitividad que las preparadas por calandra. Así, el valor de la constante dieléctrica de las mezclas

preparadas por calandra, aumentó algo más de 1.5 veces y 7.5 veces con respecto a la resina pura con 1.8 pcr (PC1) y 30 pcr de PANI (PC4), respectivamente, a 0.1 Hz (Figura V-6).

Oyharçabal y col.²¹ obtuvieron resultados similares, con mejoras de más del 300 % en el valor de la constante dieléctrica de la resina al añadir 15 pcr de PANI. Además, en nuestro caso, las mezclas hasta 15 pcr de PANI, no son eléctricamente conductoras y la respuesta dieléctrica es prácticamente independiente de la frecuencia analizada, con una tangente de pérdidas relativamente baja. Sin embargo, la mezcla con una mayor concentración de PANI, 30 pcr (PC4) presentó un aumento pronunciado de la permitividad a bajas frecuencias, y la aparición de una relajación dieléctrica, observable en la tangente de pérdidas (Figura V-6). Este aumento a bajas frecuencias se adscribe a un efecto de acumulación de la carga en la interfase resina/PANI, o efecto Maxwell-Wagner-Sillars, característico en materiales compuestos²².

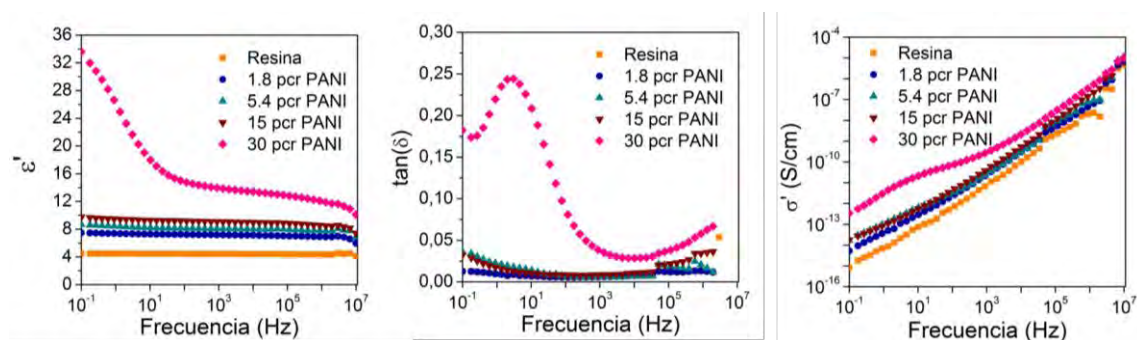


Figura V-6.- Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI comercial a diferentes concentraciones de polímero conductor con dispersión en calandra.

A pesar de las ventajas de la tecnología del SpeedMixer, en términos de tiempo de preparación, no parece la técnica más adecuada para la preparación de estas mezclas, ya que no se alcanza una homogénea dispersión de la PANI en la resina epoxi, lo que conlleva a valores de permitividad más bajos en relación a las mezclas preparadas por calandra (Figura V-7). Esto nos permitió concluir que el mezclado por calandra es el método más efectivo para conseguir mezclas homogéneas de resina epoxi/polímero conductor, y será el método empleado para la preparación de todas las mezclas estudiadas en este capítulo.

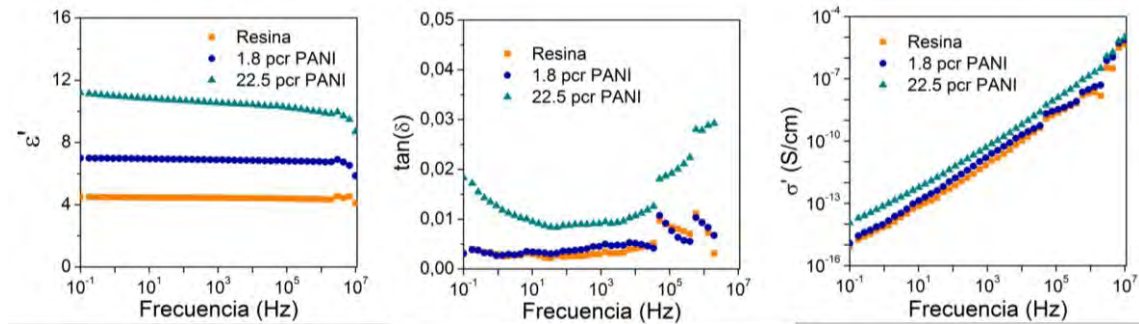


Figura V-7.- Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI comercial a diferentes concentraciones de polímero conductor con dispersión en Speed Mixer.

Atendiendo a los mejores resultados en cuanto a las mezclas preparadas por la dispersión de la PANI mediante calandra, se decidió realizar los ajustes a modelos que determinan la constante dieléctrica de forma teórica. Los modelos utilizados son:

*Modelo logarítmico*²³: $\log \varepsilon_c = \log \varepsilon_m + V_{pc} \log(\varepsilon_{pc}/\varepsilon_m)$ Ecuación V-1

*Modelo Hashin-Shtriman*²³: $\varepsilon_c = \varepsilon_m + \frac{V_{pc}}{\frac{1}{(\varepsilon_{pc}-\varepsilon_m)} + \frac{1-V_{pc}}{3\varepsilon_m}}$ Ecuación V-2

Donde ε_c , ε_m , y ε_{pc} son las constantes dieléctricas de la mezcla resina-PANI, de la resina pura y de la PANI, respectivamente. Además, V_{pc} corresponde a la fracción en volumen de PANI en la mezcla. El valor de la constante de la PANI se consideró 10^5 como se reporta en la bibliografía²⁴.

De esta forma se comparan con los resultados experimentales como se puede observar en la Figura V-8. Aunque ninguna de las ecuaciones teóricas concuerda bien con los valores experimentales, si se observó un mejor ajuste con el modelo logarítmico a medida que aumenta la concentración de PANI en la mezcla. El valor de la constante experimental de la muestra PC4, con 30 phr de PANI, se aproxima al ajuste a altas frecuencias, ya que el ajuste no considera la polarización interfacial, característica a bajas frecuencias (Figura V-8.d). La discrepancia entre los valores experimentales y teóricos puede atribuirse a la debilidad inherente de estas ecuaciones. Por un lado en el sistema real las partículas de PANI no son completamente esféricas, y por otro, la fracción de volumen no considera las distribuciones aleatorias, o la mejor o peor interacción de la carga con la resina. Se concluye que el modelo logarítmico se asemeja para altas concentraciones de carga, sin que tenga mucha relevancia el

alto valor de la constante dieléctrica de la PANI, ya que tampoco se consideran factores que incluyan en el modelo la conductividad eléctrica de la misma.

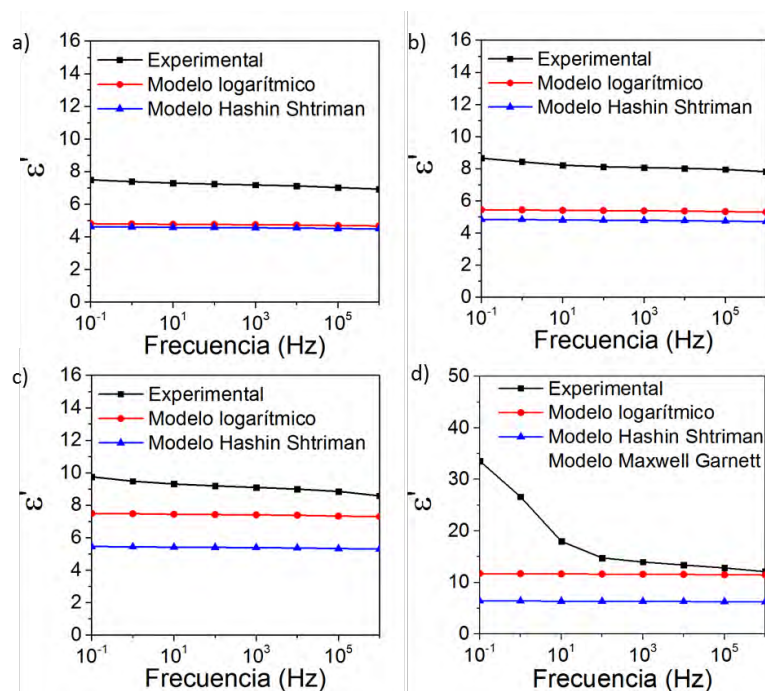


Figura V-8.- Comparación de la constante dieléctrica experimental con modelos teóricos para mezclas con a) 1.8 phr, b) 5.4 phr, c) 15 phr, y d) 30 phr de PANI.

V.3. Mezclas resina epoxi/PANI-celulosa

Para evitar la aglomeración de la PANI al mezclarlo con la resina epoxi, se decidió emplear un soporte que facilitase su dispersión. Se seleccionó la celulosa, que es un polisacárido compuesto únicamente de moléculas de glucosa y tiene una estructura fibrosa. La celulosa se ha empleado como soporte o portador de distintos sistemas, como por ejemplo, en técnicas de cromatografía, gracias a su flexibilidad de forma, bajo coste, reutilización, estabilidad química y su alta capacidad de fijación²⁵⁻²⁶.

Se prepararon materiales compuestos de PANI-celulosa en una relación de 1, como se indica en la Tabla V-2. Para ello, el PANI comercial se disolvió en acetona y se añadió a la celulosa en la cantidad correspondiente, manteniéndose la mezcla en continua agitación en un baño de ultrasonidos durante 10 min. Posteriormente, se evaporó el disolvente en un rotavapor hasta que la mezcla estaba totalmente seca. Este proceso dio lugar a una mezcla física, donde la PANI se adsorbió en la superficie de la celulosa debido a la interacción entre el enlace del N y

los orbitales π del ciclo aromático de la PANI y los grupos hidroxilo de la celulosa. Finalmente, se preparó el material compuesto dispersando el híbrido PANI-celulosa en la resina epoxi siguiendo el protocolo de mezclado por calandra descrito en el capítulo II. La cantidad de PANI es equivalente a la utilizada en las mezclas sin celulosa.

Tabla V-2.- Relación de los materiales compuesto PANI-celulosa ensayados.

Muestra	PANI-celulosa	PANI	celulosa	relación
PC9	30	-	30	0
PC10	3.6	1.8	1.8	1
PC11	10.8	5.4	5.4	1
PC12	30	15	15	1
PC13	60	30	30	1

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

La morfología de las mezclas (Figura V-9) mostraba una superficie de ruptura más rugosa propia de una fractura dúctil con un menor número de aglomerados en comparación con la PANI sola. Esto sugiere que la celulosa facilita la dispersión del polímero conductor en la resina epoxi. Un efecto similar ha sido observado en la superficie de fractura de nanocompuestos poliméricos de resina epoxi reforzado con nanopartículas²⁷⁻²⁸, y está directamente relacionado con la interacción polímero-partícula. La celulosa favorece la interacción con la resina, de modo que al producirse la grieta en el material, éste es capaz de absorber una mayor cantidad de energía²⁹⁻³⁰.

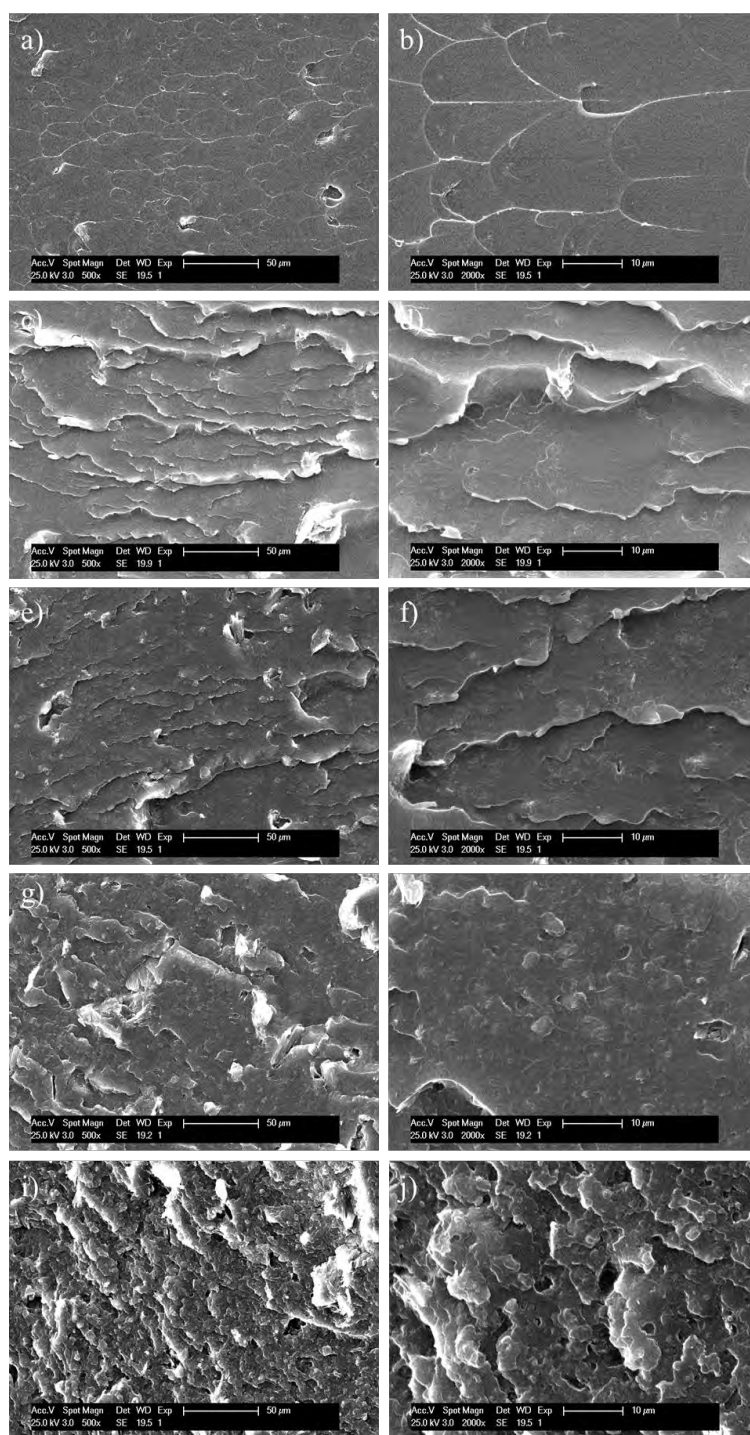


Figura V-9.- Imágenes de SEM de las mezclas resina epoxi/PANI-celulosa a distintas concentraciones: a), b) 3.6 pcr; c), d) 10.8 pcr; e), f) 18 pcr; g), h) 30 pcr; e i), j) 60 pcr, escalas de 50 y 10 μm .

El comportamiento de las mezclas con el híbrido PANI-celulosa era similar al observado con la PANI sola (Figura V-10). A bajas concentraciones, hasta 18 pcr, la respuesta dieléctrica era independiente de la frecuencia con valores de la constante dieléctrica similares a los obtenidos sin celulosa. Sin embargo, donde se observó una mayor diferencia es en la curva de la

conductividad eléctrica, en la que la mezcla perdió la linealidad a frecuencias entre 10^{-1} y 10^2 Hz, propio de un material conductor. Esto está asociado además, con un aumento de las pérdidas dieléctricas. Este comportamiento es propio de materiales compuestos con una gran diferencia de conductividad entre la carga y el polímero, donde se genera una alta polarización interfacial³¹. La mejora de la dispersión observada por la presencia de la celulosa influyó en un aumento del valor de la conductividad eléctrica a bajas frecuencias (Tabla V-3).

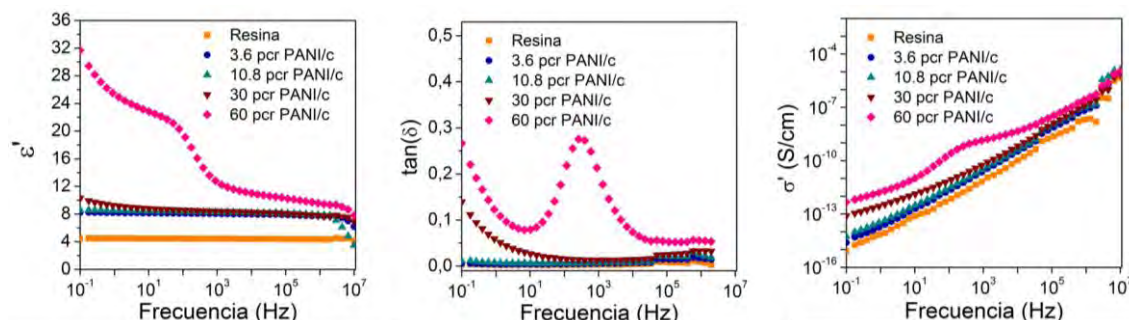


Figura V-10.- Propiedades dieléctricas de mezclas resina epoxi/PANI-celulosa.

Tabla V-3.- Propiedades dieléctricas de las mezclas resina epoxi/PANI-celulosa medidas a 0.1 Hz.

Muestra	PANI	Celulosa	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
PC14	-	30	7.2	2.2×10^{-15}	0.005	-
PC15	1.8	1.8	8.2	2.5×10^{-15}	0.005	0.1342
PC16	5.4	5.4	8.5	7.6×10^{-15}	0.016	-
PC17	15	15	10.3	7.9×10^{-14}	0.139	0.1605
PC18	30	30	31.7	4.7×10^{-13}	0.266	0.1557

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

V.4. Síntesis de polímeros conductores. Mezclas resina epoxi/polímero conductor

Para mejorar la dispersión del PANI en la resina epoxi, se decidió sintetizar los polímeros conductores. Se sintetizaron dos polímeros conductores (PC), la polianilina (PANI) y el poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) dopados con peroxidisulfato de amonio (APS) y p-tosilato (TOS), respectivamente (Figura V-11).

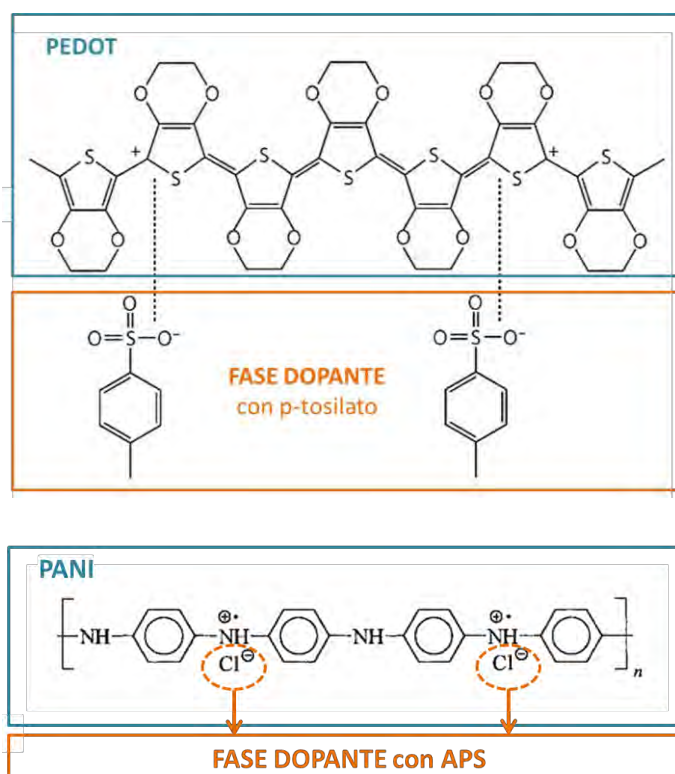


Figura V-11.- Estructura del PEDOT y PANI dopados.

i) *Síntesis y caracterización de los polímeros conductores*

Para la síntesis de la polianilina³², PANI, se prepararon dos disoluciones de 50 ml, una de clorhidrato de anilina de 0,2 M (2,59 g, 20 mmol) y otra de peroxidisulfato de amonio (5.71 g, 25 mmol). Ambas disoluciones se mantuvieron en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se mezclaron con agitación suave y se dejó en reposo un día para que se produzca la polimerización. Al día siguiente, el precipitado de PANI se lavó mediante filtración. Se hicieron tres lavados con una disolución de 0.2 M de HCl (100 ml), y después, con acetona. El polvo obtenido se secó en una estufa a vacío a 60 °C.

El poli (3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT, se sintetizó mediante polimerización oxidativa utilizando metanol como disolvente³³. Se utilizaron 2.2 ml de EDOT, 20.47 g de agente oxidante (p-toluensulfonato de hierro (III)), 2.14 ml de catalizador (imizadol) y 110 ml de metanol. El EDOT se disolvió en la mitad de metanol, y en el resto del disolvente se añadió el catalizador con el agente oxidante (Figura V-12). Posteriormente, se añadió lentamente durante 10 min la disolución del agente oxidante en la del monómero y se dejó en agitación durante 15 min. Así, el tiempo total de la reacción fue de 25 min. En un cristallizador se depositó la disolución, y se dejó secar a 50 °C durante 4 horas. El precipitado formado se

filtró y lavó con metanol, y se dejó secar a temperatura ambiente durante toda la noche. El precipitado cambió de color verde a azul.

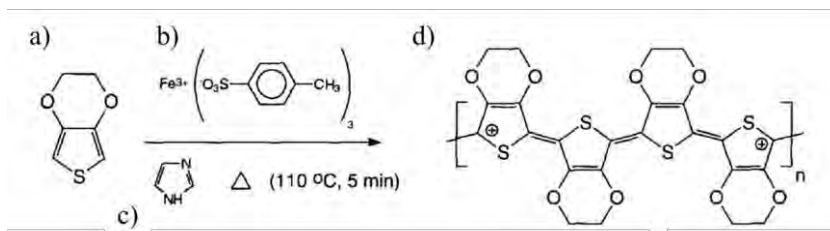


Figura V-12.- Proceso de polimerización oxidativa de PEDOT: a) EDOT; b) agente oxidante; c) catalizador; d) PEDOT [con permiso de Elsevier³⁴, Copyright © 1994].

Ambos polímeros se caracterizaron en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM) operado en modo transmisión a 30 kV. La PANI mostró una dispersión de tamaños de partícula desde 300 nm a 1 μm , mientras que el PEDOT, mostró un rango de tamaños más homogéneo, entre 70-120 nm (Figura V-13).

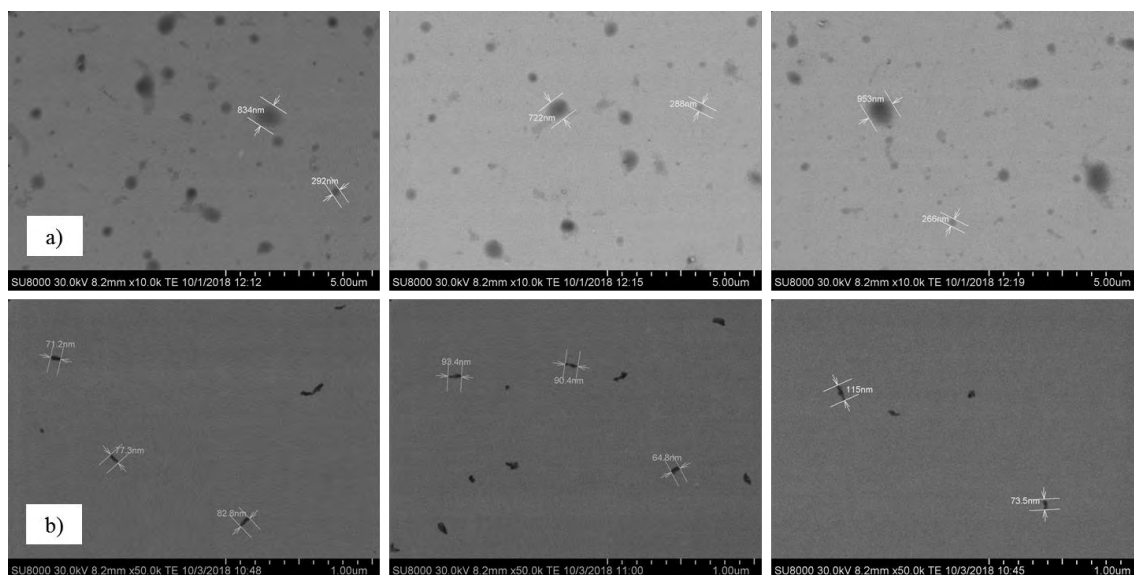


Figura V-13.- Imágenes de TEM de la morfología de a) PANI; y b) PEDOT.

Las medidas de las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente mostraron una mayor conductividad de la PANI, 0.1 S/cm, que el PEDOT, 2×10^{-3} S/cm (Figura V-14).

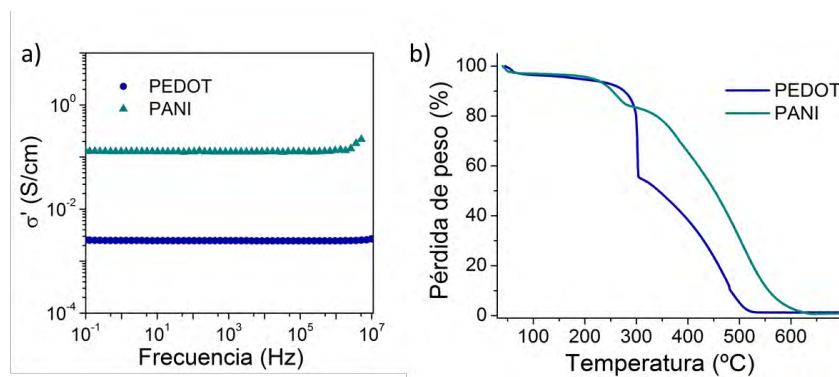


Figura V-14.- a) Conductividad eléctrica; y b) Termogravimetría de los PCs sintetizados.

La Figura V-14.b mostró la degradación típica de los polímeros conductores en aire (10 mL min⁻¹). La degradación de la PANI presentó una primera pérdida de peso por debajo de los 100 °C debida a las moléculas de agua adsorbidas en el polímero. Una segunda caída se produjo en torno a los 250 °C por la descomposición de la fase dopante de la PANI, y posteriormente, a partir de los 350 hasta los 600 °C se observó la descomposición total de su estructura³⁵. De igual modo, el PEDOT presentó también tres caídas³⁶, siendo la degradación de la fase dopante a 300 °C, seguida de la degradación de la estructura del PEDOT hasta los 500 °C.

ii) Mezclas resina epoxi/polímeros conductores

Una vez sintetizados ambos PC, se mezclaron con la resina epoxi mediante mezclado por calandra siguiendo el protocolo previamente utilizado para la preparación de las mezclas con PANI comercial. Las mezclas se prepararon a dos concentraciones de PC, 1.8 pcr (1 % en peso) y 5.4 pcr (3 % en peso).

La morfología de la superficie de fractura de las mezclas poliméricas se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido, donde se pudieron observar claras diferencias entre ambos PC (Figura V-15 y V-16). Las partículas de PEDOT forman agrupaciones interconectadas, claramente visibles al aumentar la concentración a 5.4 pcr (Figura V-15). Sin embargo, las partículas de PANI a pesar de unirse creando agrupaciones²⁰, éstas no se conectan y se mantienen aisladas unas de otras (Figura V-16). Resultados similares han sido observados en otros trabajos, en los que se ha demostrado la formación de redes interconectadas de partículas de PANI dispersas en la resina epoxi a concentraciones superiores al 5 % en peso¹¹.

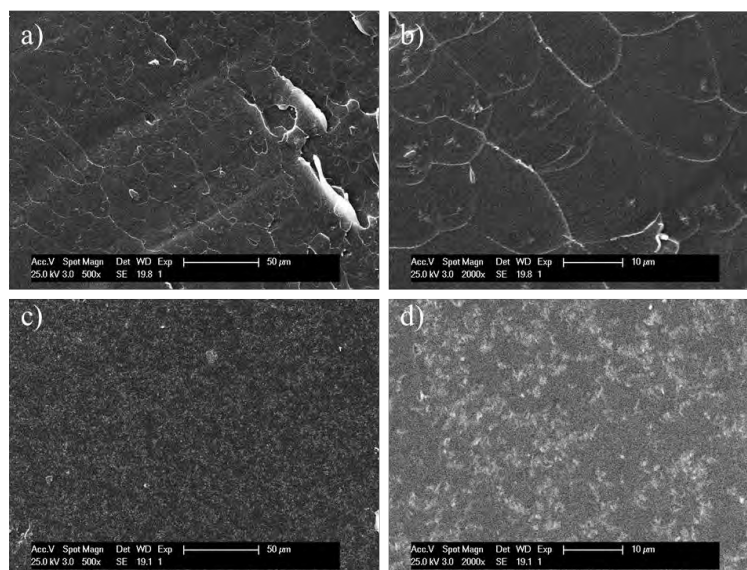


Figura V-15.- Imágenes de SEM de las mezclas con a), b) 1.8 pcr; y c), d) 5.4 pcr de PEDOT, escalas de 50 y 10 μm .

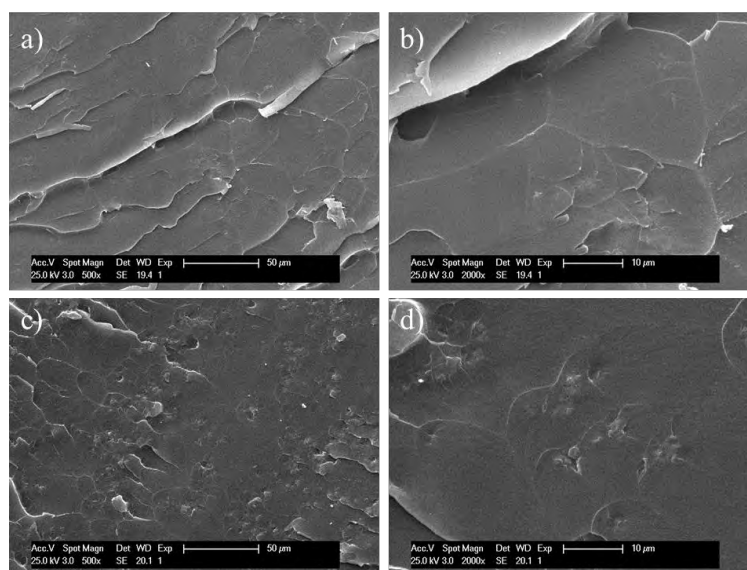


Figura V-16.- Imágenes de SEM de las mezclas con a), b) 1.8 pcr; y c), d) 5.4 pcr de PANI, escalas de 50 y 10 μm .

Las diferencias morfológicas entre ambas mezclas permiten explicar su comportamiento dieléctrico (Figura V-17 y Tabla V-4). A pesar de que la conductividad del PEDOT es dos órdenes de magnitud inferior a la de la PANI, su mejor dispersión y la interconexión entre las partículas, da lugar a la creación de una red que además, de aumentar la conductividad eléctrica DC, aumenta la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas dieléctricas por

debajo de 10^2 Hz. La permitividad de la resina epoxi aumentó gradualmente con la concentración de ambos PCs en la mezcla, pasando de un valor de 4.5 para la resina pura a 68.9 y 9.5 a 0.1 Hz con 5.4 pcr de PEDOT (PC20) y PANI (PC22) (Figura V-17), respectivamente, lo que supone mejoras del 1300 % y del 111 %. Además, ambas mezclas mantienen el carácter aislante de la resina, siendo la conductividad linealmente dependiente de la frecuencia, si bien en el caso del PEDOT, se observó un significativo aumento de la tangente de pérdidas dieléctricas.

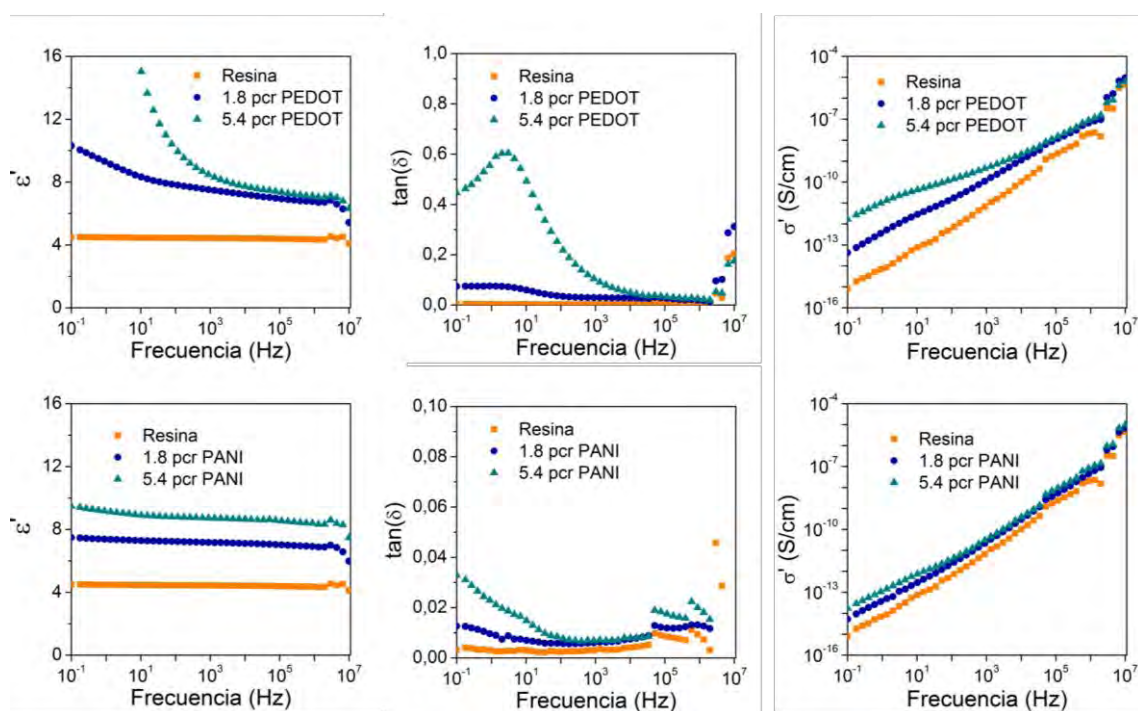


Figura V-17.- Propiedades dieléctricas de mezclas de resina epoxi con distintas concentraciones de PC: PEDOT (superior) y PANI (inferior).

Tabla V-4.- Propiedades dieléctricas de las mezclas resina epoxi/PCs sintetizados a 0.1 Hz.

Muestra	PEDOT	PANI	ϵ'	σ' (S/cm)	$\tan(\delta)$	λ (W/mK)
PC19	1.8	-	10.3	4.2×10^{-14}	0.072	0.1332
PC20	5.4	-	68.9	1.7×10^{-12}	0.450	0.1559
PC21	-	1.8	7.5	5.3×10^{-15}	0.013	0.1177
PC22	-	5.4	9.5	1.7×10^{-14}	0.033	0.1194

* Todas las concentraciones se expresan en pcr (partes por cien de resina pre-polímero)

V.5. Conclusiones

La inclusión de PCs aumenta la permitividad dieléctrica, las pérdidas dieléctricas de las mezclas poliméricas e induce la polarización de Maxwell-Wagner-Sillars debido a la diferencia entre conductividades y constante dieléctrica entre ambas matrices poliméricas. Esto conduce a una alta constante dieléctrica. De tal forma que en general, la conductividad eléctrica de las mezclas poliméricas de PCs presenta un aumento no lineal del valor dieléctrico cuando la concentración es cercana a la concentración de percolación³⁷.

V.6. Bibliografía

1. Laakso, J.; Osterholm, J.-E.; Jarvinen, H., Electrically conducting thermoset polymer compositions with hydroxy containing protonic acid dopant. Google Patents: 1997.
2. Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Dalas, E.; Paliatsas, N.; Karageorgopoulos, D.; Petraki, F.; Kennou, S.; Choulis, S. A., Thermal degradation mechanisms of PEDOT: PSS. *Organic Electronics* **2009**, *10* (1), 61-66.
3. Meier, B.; Egermann, L.; Voigt, S.; Stanel, M.; Kempa, H.; Huebler, A. C., Drift in the resistance of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) printed films during thermal cycling. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (19), 6610-6612.
4. Galvão, R. K. H.; Hadjiloucas, S.; Kienitz, K. H.; Paiva, H. M.; Afonso, R. J. M., Fractional order modeling of large three-dimensional RC networks. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers* **2013**, *60* (3), 624-637.
5. Kumar, R.; Singh, S.; Yadav, B., Conducting polymers: synthesis, properties and applications. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology* **2015**, *2* (11), 110-124.
6. Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U.; Reuter, K., *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press: 2010.
7. Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science* **2009**, *34* (8), 783-810.
8. Sniechowski, M.; Djurado, D.; Dufour, B.; Rannou, P.; Pron, A.; Luzny, W., Direct analysis of lamellar structure in polyaniline protonated with plasticizing dopants. *Synthetic Metals* **2004**, *143* (2), 163-169.
9. Wessling, B., *Metallic Properties of Conductive Polymers due to Dispersion*. 1997; Vol. 3, p 497-632.
10. Yang, Q.; Wei, S.; Cheng, G., Preparation of conductive polyaniline/epoxy composite. *Polymer Composites* **2006**, *27* (2), 201-204.

11. Jia, Q. M.; Li, J. B.; Wang, L.; Zhu, J. W.; Zheng, M., Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 448, 356-360.
12. Perrin, F. X.; Oueiny, C., Polyaniline thermoset blends and composites. *Reactive and Functional Polymers* **2017**, 114, 86-103.
13. Sillars, R. W., *J. Inst. Electr. Eng.* **1937**, 80, 389-394.
14. Eftekhari, A., *Nanostructured conductive polymers*. John Wiley & Sons: 2011.
15. Skotheim, T. A.; Reynolds, J., *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*. CRC press: 2006.
16. Drobny, J. G., *Polymers for electricity and electronics: materials, properties, and applications*. John Wiley & Sons: 2012.
17. Mydhili, V.; Manivannan, S., Effect of microstructure on the dielectric properties of poly(vinyl alcohol)–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonate) composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, 134 (34), 45079-45089.
18. Chen, C.-h.; Kine, A.; Nelson, R. D.; LaRue, J. C., Impedance spectroscopy study of conducting polymer blends of PEDOT: PSS and PVA. *Synthetic Metals* **2015**, 206, 106-114.
19. Sanchis, M. J.; Redondo-Foj, B.; Carsí, M.; Ortiz-Serna, P.; Culebras, M.; Gómez, C. M.; Cantarero, A.; Muñoz-Espí, R., Controlling dielectrical properties of polymer blends through defined PEDOT nanostructures. *RSC Advances* **2016**, 6 (66), 62024-62030.
20. Zhang, X.; He, Q.; Gu, H.; Wei, S.; Guo, Z., Polyaniline stabilized barium titanate nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites with high dielectric permittivity and reduced flammability. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1 (16), 2886-2899.
21. Oyharçabal, M.; Olinga, T.; Foulc, M.-P.; Lacomme, S.; Gontier, E.; Vigneras, V., Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites. *Composites Science and Technology* **2013**, 74, 107-112.
22. Al-Thani, N.; Hassan, M. K.; Bhadra, J., Polyaniline/Polystyrene Blends: In-Depth Analysis of the Effect of Sulfonic Acid Dopant Concentration on AC Conductivity Using Broadband Dielectric Spectroscopy. *International Journal of Polymer Science* **2018**, 2018, 1-9.
23. Zhou, W.; Yu, D., Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118 (6), 3156-3166.
24. Bekri-Abbes, I.; Srasra, E., Electrical and dielectric properties of polyaniline and polyaniline/montmorillonite nanocomposite prepared by solid reaction using spectroscopy impedance. *J. Nanomaterials* **2015**, 16 (1), 428-428.
25. Zeug, A.; Zimmermann, J.; Röder, B.; Lagorio, M. G.; San Román, E., Microcrystalline cellulose as a carrier for hydrophobic photosensitizers in water. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, 1 (3), 198-203.

26. Gemeiner, P.; Polakovič, M.; Mislovičová, D.; Štefuca, V., Cellulose as a (bio)affinity carrier: properties, design and applications. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **1998**, 715 (1), 245-271.
27. Roulin-Moloney, A. C., *Fractography and failure mechanisms of polymers and composites*. Elsevier applied science: 1989.
28. Wetzel, B.; Hauptert, F.; Qiu Zhang, M., Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (14), 2055-2067.
29. Kalia, S.; Dufresne, A.; Cherian, B. M.; Kaith, B. S.; Av; #233; rous, L.; Njuguna, J.; Nassiopoulou, E., Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science* **2011**, 2011.
30. Miao, C.; Hamad, W. Y., Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose* **2013**, 20 (5), 2221-2262.
31. Anju, V. P.; Narayanankutty, S. K., Polyaniline coated cellulose fiber / polyvinyl alcohol composites with high dielectric permittivity and low percolation threshold. *AIP Advances* **2016**, 6 (1), 015109-015113.
32. Stejskal, J.; Gilbert, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). En *Pure and Applied Chemistry*, 2002; Vol. 74, p 857.
33. Kim, T. Y.; Kim, J. E.; Suh, K. S., Effects of alcoholic solvents on the conductivity of tosylate-doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT-OTs). *Polymer International* **2006**, 55 (1), 80-86.
34. De Leeuw, D.; Kraakman, P.; Bongaerts, P.; Mutsaers, C.; Klaassen, D., Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators. *Synthetic Metals* **1994**, 66 (3), 263-273.
35. Mazzeu, M. A. C.; Faria, L. K.; Cardoso, A. d. M.; Gama, A. M.; Baldan, M. R.; Gonçalves, E. S., Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale. *Journal of Aerospace Technology and Management* **2017**, 9, 39-47.
36. He, J.; Su, J.; Wang, J.; Zhang, L., Synthesis of water-free PEDOT with polyvinylpyrrolidone stabilizer in organic dispersant system. *Organic Electronics* **2018**, 53, 117-126.
37. Dang, Z.-M.; Yuan, J.-K.; Zha, J.-W.; Zhou, T.; Li, S.-T.; Hu, G.-H., Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. *Progress in Materials Science* **2012**, 57 (4), 660-723.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

Las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de la obtención de los resultados de los distintos materiales preparados durante la consecución de la presente tesis doctoral se detallan a continuación:

- Se han resumido tanto los conceptos teóricos de propiedades dieléctricas considerados a lo largo de la tesis, como las diferentes estrategias o líneas de investigación reportadas que se han ido desarrollando a lo largo de los años para aumentar el valor de la constante dieléctrica de resinas epoxi. La incorporación de cargas de alta permitividad o cargas conductoras para la preparación de materiales compuestos de resina epoxi son las estrategias más empleadas. Los resultados de constante dieléctrica y de pérdidas dieléctricas dependen de la naturaleza de la carga y su concentración en la matriz. Las cargas conductoras se incorporan en cantidades relativamente bajas, por debajo del límite de percolación para evitar la conductividad eléctrica, la dependencia con la frecuencia y altos valores de pérdidas dieléctricas. En cambio, las cargas cerámicas de alta permitividad proporcionan al material compuesto una constante dieléctrica independiente de la frecuencia, y con baja pérdida dieléctrica, siendo necesaria la incorporación de concentraciones altas para obtener valores significativos que dificulta su procesabilidad.
- Se ha optimizado el protocolo de preparación de los materiales compuestos de resina epoxi, cuya metodología consiste en la dispersión de las cargas conductoras mediante calandra en resina pre-polímero, y posterior mezclado del nanofluido con endurecedor y demás cargas inorgánicas mediante agitación mecánica en reactor a vacío durante 45 min. Se demuestra por tanto que la calandra es la técnica más efectiva de dispersión debido a la alta cizalla que origina en el material.
- Se ha desarrollado un protocolo para la monitorización en tiempo real del tratamiento isotérmico de curado y post-curado para resinas epoxi y sistemas resina epoxi/TRGO con un endurecedor de tipo anhídrido. Ello se realiza mediante tres técnicas espectroscópicas, espectroscopía dieléctrica de banda ancha, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. La monitorización de la reacción de curado por medidas dieléctricas está basado en un proceso molecular que atiende a la migración de iones o moléculas cargadas, que depende de la viscosidad

del sistema, y a la respuesta dipolar asociada a los movimientos de las cadenas durante el tratamiento térmico. Por su parte, la monitorización por espectroscopía infrarroja y Raman se basan en la aparición y desaparición de bandas correspondientes a los grupos funcionales que forman parte de las reacciones de entrecruzamiento.

- A pesar de la dificultad de correlacionar los resultados obtenidos por las técnicas espectroscópicas, se concluye que la reacción de curado se produce rápidamente en los primeros estadios ralentizándose a medida que disminuye el movimiento de las cadenas debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Por su parte, el TRGO tiende a acelerar el proceso de curado.
- Se ha desarrollado la preparación de materiales compuestos híbridos basados en nanopartículas de carbono conductoras de óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO) y partículas cerámicas de titanato de bario de estructura tetragonal (BT_T), y se ha demostrado que son una alternativa viable para la producción de resinas epoxi eléctricamente aislantes, con alta constante dieléctrica, 5 veces superior a la de la resina pura, con baja tangente de pérdidas y una alta ruptura dieléctrica, en un amplio rango de frecuencias. Por tanto les hace ser un material adecuado para su uso como sensores capacitivos de la red eléctrica de medio voltaje o para la encapsulación de convertidores electrónicos de potencia, empleados en fuentes de alimentación o en motores eléctricos.
- La inclusión de polímeros conductores aumenta la permitividad, la pérdida dieléctrica de las mezclas poliméricas e induce la polarización de Maxwell-Wagner-Sillars debido a la diferencia entre conductividades de la carga y la matriz. Esto conduce a una alta constante dieléctrica. En general, la conductividad eléctrica de las mezclas poliméricas de PCs presenta un aumento no lineal del valor dieléctrico cuando la concentración es cercana a la concentración de percolación.

ANEXOS

1. Publicaciones
2. Contribuciones a congresos

1. Publicaciones

- Enviado* V. Yuste-Sanchez, M. Hernández-Santana, T. A. Ezquerro, R. Verdejo and M.A. López-Manchado, “Design of a broadband dielectric spectroscopy protocol to monitor real-time in-situ curing and post-curing of epoxy/graphene nanocomposites”. *Macromolecules*
- 2018 R. Sanchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, R. Verdejo, C. Blanco, R. Verdejo, M.A. López-Manchado and R. Menéndez, “Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites”. *European Polymer Journal* **2018**, 101, 56-65.
- 2018 M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo and M.A. López-Manchado, “Epoxy nanocomposites filled with carbon nanoparticles”. *The Chemical Record* **2018**, 18, 1-13.
- 2017 J. M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco and R. Menéndez, “Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites”. *European Polymer Journal* **2017**, 93, 1-7.
- 2015 M. Martin-Gallego, J. M. Vázquez, V. Yuste-Sánchez, M. A. López Manchado, R. Verdejo, “Conductive epoxy foams”. *Materiales compuestos* 15
MATCOMP, ISBN: 978-84-697-0406-6, 645-648.

2. Contribuciones a congresos

- 2018 R. Sanchez-Hidalgo, M. Rallini, V. Yuste-Sanchez, Z. Gonzalez, C. Blanco, R. Verdejo, L. Torre, R. Menéndez and M.A. López- Manchado, “Influence of the dispersion method of graphene materials on the transport properties of epoxy resin-based nanocomposites”. Carbon conference. Comunicación: Oral.
- 2018 R. Sanchez-Hidalgo, V. Yuste-Sanchez, M. Peñas-Caballero, Luciana Lescano, M. Hernández, M.A. Lopez-Manchado and R. Verdejo. “Carbon nanoparticles for epoxy hierarchical composites” The 4th International Conference on Structural Nano Composites. Comunicación: Oral.

- 2015 M. Martin-Gallego, J.M. Vázquez, V. Yuste-Sánchez, M.A.López-Manchado, R. Verdejo, “Conductive epoxy foams” XI Congreso Nacional De Materiales Compuestos, MATCOMP2015. Comunicación: Oral.



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj

Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites



J.M. Vazquez-Moreno^a, V. Yuste-Sanchez^a, R. Sanchez-Hidalgo^{a,b}, R. Verdejo^a,
M.A. Lopez-Manchado^{a,*}, L. Fernández-García^b, C. Blanco^b, R. Menéndez^b

^a Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

^b Instituto Nacional del Carbon, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene
Epoxy
Brodie
Hummers
Polymer nanocomposites

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) can be produced through diverse synthetic routes in large quantities that lead to clear differences in the resulting graphene morphology and properties. Here, we analysed the effect of several thermally reduced graphene oxides (TRGOs), at two different concentrations, on the electrical and mechanical properties of epoxy resin nanocomposites. Natural graphite was oxidised using two methods, Brodie (GO-B) and Hummers (GO-H), and, then, thermally reduced at different temperatures, 700, 1000, and 2000 °C. Intrinsic graphene properties, such as remaining oxygen groups, specific surface area, and aspect ratio, among others, have a profound effect on the final properties of the nanocomposite. The dispersion state was heavily influenced by the specific surface area and the remaining oxygen groups on the graphene. Meanwhile, the electrical and mechanical properties showed a strong and opposite dependency with the reduction temperature, with low temperatures resulting in flakes with high reinforcing characteristics and high temperatures in flakes with high electrical conductivity performance. Finally, TRGOs synthesised via Hummers and reduced at low temperatures appeared to be more suited as reinforcing particles, while TRGOs synthesised via Brodie were more effective as electrically conductive nanofillers.

1. Introduction

Over the recent years, graphene and its derivatives have emerged as a promising material on a number of applications, such as energy technologies, biomedical, liquid separation, electronic [1,2]. Among these materials, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide are being heavily studied as reinforcing and functional nanofillers in polymer materials [3–7] due to their excellent physical and chemical properties and their potential to be produced on the ton scale. Common synthesis routes are the Hummers, Staudenmaier and Brodie methods, which have been suggested to result in differences in the levels of oxidation and final structure of the GO [1,2]. Such differences could significantly affect the final properties of the resulting polymer nanocomposite and could pave the way for the production of tailor-made graphene materials. Here, we investigate such hypothesis by analysing the effect of distinct thermally reduced graphene oxide (TRGO) on the performance of an epoxy resin with special attention to its mechanical and electrical properties.

In a previous work [8], we demonstrate that both the oxidation process of the graphite and the exfoliation temperature of the oxide play a crucial role on the characteristics of the resultant graphene. We thoroughly analysed the resulting material of two

* Corresponding author.

E-mail address: lmanchado@ictp.csic.es (M.A. Lopez-Manchado).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.026>

Received 22 March 2017; Received in revised form 9 May 2017; Accepted 16 May 2017

Available online 18 May 2017

0014-3057/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

oxidising protocols, Brodie and Hummers, and established crucial differences among them. Brodie method introduces a smaller amount of oxygen than Hummers, but favours the formation of conjugated epoxy groups and hydroxyl, that at moderate temperatures generates groups that are more thermally stable. Thus, the Csp^2 structure of the carbon lattice is not recovered at all, and some of the residual oxygen cannot be removed. However, GO obtained through Hummers oxidation method exhibits less conjugated oxygen groups resulting in a better restoration of the sp^2 structure. In addition, the functional groups content is clearly decreased as increasing the exfoliation temperature of the graphite oxide. So, GO obtained by the Hummers process contains 47.8% of oxygen, whereas that reduced at 700 °C exhibits an 11.1% and at 2000 °C, the oxygen content is practically negligible.

Epoxy resins are an important class of polymers due to their strong adhesion and excellent overall mechanical properties, high chemical, thermal, and dimensional stability and solvent resistance. The intrinsic properties of epoxy resins make them suitable for a wide spectrum of applications in diverse areas due to the fact that epoxies can be chemically and physically tailored to fulfil specific requirements. Several interesting studies have already been reported illustrating the potential of graphene nanocomposites based on epoxy resin [9–18]. These studies have shown large improvements on the mechanical and electrical properties of the epoxy nanocomposites. Graphene/epoxy nanocomposites have thoroughly been reviewed by Wei et al. [19].

The aim of this paper is to analyse the effect of the structure and morphology of the graphene on the physical and mechanical properties of the resin composite, which to the authors' best knowledge has not previously been studied.

2. Experimental section

2.1. Materials

Hexflow RTM 6 monocomponent epoxy system used in this study was gently provided by Hexcel. Thermal reduced graphite oxide (TRGO) was obtained by the rapid thermal expansion of graphite oxide (GO) at several temperatures: 700, 1000 and 2000 °C. GO was previously synthesised from natural graphite powder, purchased from Sigma-Aldrich (universal grade, purum powder 60.1 mm, 200 mesh, 99.9995%), following two oxidation protocols, Brodie and modified Hummers methods. The main characteristics of the studied materials are detailed in Table 1. The samples are labelled as TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 and TRGB-2000, where H and B refer to the oxidation method (H: Hummers and B: Brodie).

2.2. Preparation of TRGOs/epoxy nanocomposites

The dispersion of the TRGOs in the epoxy resin was carried out by means of a three-roll calender (EXAKT 80E), where contra-rotating rollers exert large shear forces in the knead-vortex generated between them. The materials were prepared at two TRGO contents: 1.5 and 2 wt.%. The optimal processing conditions were previously evaluated and the procedure used to achieve a fine dispersion of the flakes in the epoxy resin consists of three cycles. Details of the processing parameters, time, roller gap and velocity are presented in Table 2.

Once the mixing process has been completed, the blends were degassed for 1 h at room temperature in a vacuum chamber. Subsequently, the material was poured into preheated silicone moulds for its mechanical and electrical characterisation. The samples were cured in an oven at 160 °C for 2 h and then, post-cured at 180 °C for 1 h.

2.3. Characterisation

Optical microscopy images were taken with a NIKON DS-Fi2 microscope in order to evaluate the dispersion degree of TRGOs in the liquid formulations. The curing process was examined in a Mettler Toledo DSC822 differential scanning calorimetry. The samples were held at an isothermal scan of 160 °C. The morphology of the cured samples was observed using a Philips XL30 environmental scanning electron microscopy (ESEM) at 15 kV. The fractured cross-sections from tensile tests were sputter coated with gold/palladium (Au/Pd 80/20) in order to prevent electrical discharge during observation.

Tensile tests were measured according to ASTM D 3379-75 specifications in an Instron dynamometer (model 3366) at 23 °C, and

Table 1
Main characteristics of GOs and TRGOs.

	Elemental analysis (wt.%)			XPS					S_{BET} m ² /g
	C	O	H	C/O	O (%)	C (%)	sp^2 (%)	sp^3 (%)	
GO-H	48.0	47.8	2.2	1.8	35.2	64.8	32.2	12.8	–
TRGH-700	87.8	11.1	0.8	9.2	9.8	90.2	74.6	15.1	390
TRGH-1000	97.9	1.1	0.1	57.8	1.7	98.3	82.4	13.9	300
TRGH-2000	99.5	0.5	0.0	332.3	0.3	99.7	88.9	9.6	140
GO-B	70.1	28.2	0.9	2.9	25.7	74.3	39.2	14.5	–
TRGB-700	90.1	9.7	0.2	13.1	7.1	92.9	75.0	13.1	660
TRGB-1000	98.0	1.6	0.3	25.3	3.8	96.2	77.3	14.1	570
TRGB-2000	99.3	0.7	0.0	37.5	2.6	97.4	81.8	13.0	140

Table 2

Calendar process parameters.

	Gap 1, μm	Gap 2, μm	Velocity, rpm	Time, min
Cycle 1	100	50	350	10
Cycle 2	50	25	350	10
Cycle 3	25	5	350	25

at a cross-head speed of 5 mm/min. At least five specimens of each sample were tested to determine a mean value of the results.

Electrical conductivity of the cured nanocomposites was determined on an ALPHA high resolution dielectric analyser (Novocontrol Technologies GmbH) over a frequency range window of 10^{-1} – 10^7 Hz at room temperature. The cured films were held in the dielectric cell between two parallel gold-plated electrodes. The amplitude of the alternating current electric signal applied to the samples was 1 V.

3. Results and discussion

3.1. Morphology

The degree of dispersion of the TRGO in the liquid epoxy resin prior to its curing is investigated by optical microscopy. The images in Fig. 1 show that, in general, all TRGOs are homogeneously dispersed in the epoxy, indicating that the three-roll milling is an effective method to disperse the flakes in the liquid resin. The TRGOs thermally reduced at lower temperatures, 700 °C show a more homogeneous dispersion in the resin and a lower agglomerate size due both to the presence of a higher content of functional groups on its structure and its larger surface area. Furthermore, TRGOs synthesised by Brodie exhibit less agglomerates as compared to Hummers TRGOs. The different dispersion state could be attributed to the observed differences on the BET surface area between the Hummers and Brodie methods, being the later almost twice the BET surface area of the former. The larger surface area of the Brodie method should facilitate the intercalation of the polymer chain within the layers and the breakage of the agglomerates.

These results were corroborated by the SEM images of the cured samples (Fig. 2) where no large agglomerates were observed. This observation indicates that the graphene dispersion is not altered during the curing. As indicated, TRGB-700 and TRGH-700 show a finer and more homogeneous dispersion in the resin matrix. In addition, it is observed that the fracture surface of the pristine epoxy resin is smooth showing regular river patterns. Thus, the fracture pattern of net epoxy resin exhibits a brittle fracture. Meanwhile, the addition of TRGOs changes the fracture surface of the composites, becoming rougher with the appearance of cracks on it. Similar results have previously been reported on similar TRGOs/epoxy nanocomposites and suggested a correlation between surface roughness and fracture toughness [12,20,21]. The high level of roughness observed on the fracture surfaces of these systems has been related to the flake thickness and the good filler/matrix interaction due to the presence of remaining oxide groups [20,21]. Additionally, the two main toughening mechanisms of graphene based epoxy composites have been ascribed to crack pinning by the nanofiller and separation between the graphitic layers [20]. Finally, TRGH-700 appears to present higher roughness level than TRGB-700, which suggests a higher toughening ability (discussed below).

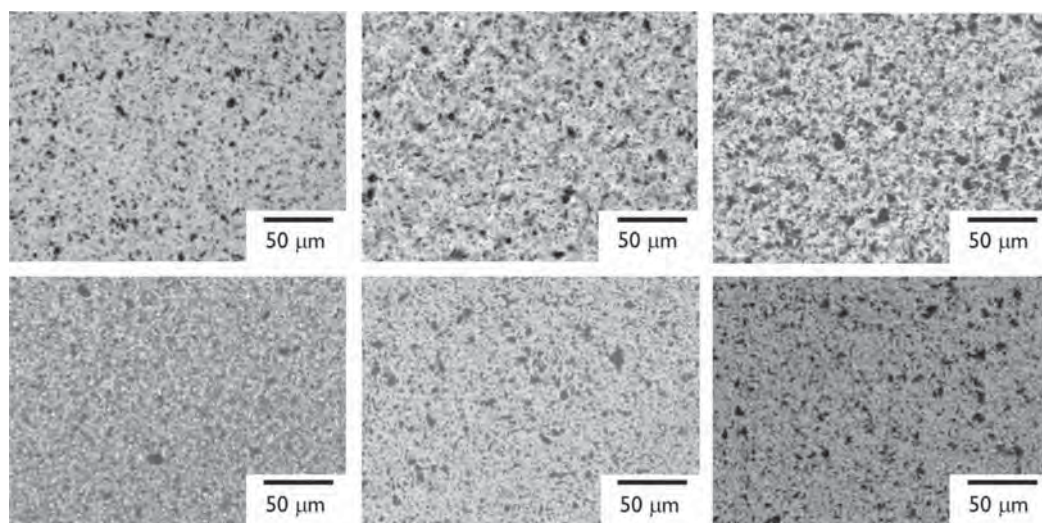


Fig. 1. Epoxy dispersions with 2 wt.% TRGO. From top to bottom and left to right: TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 and TRGB-2000.

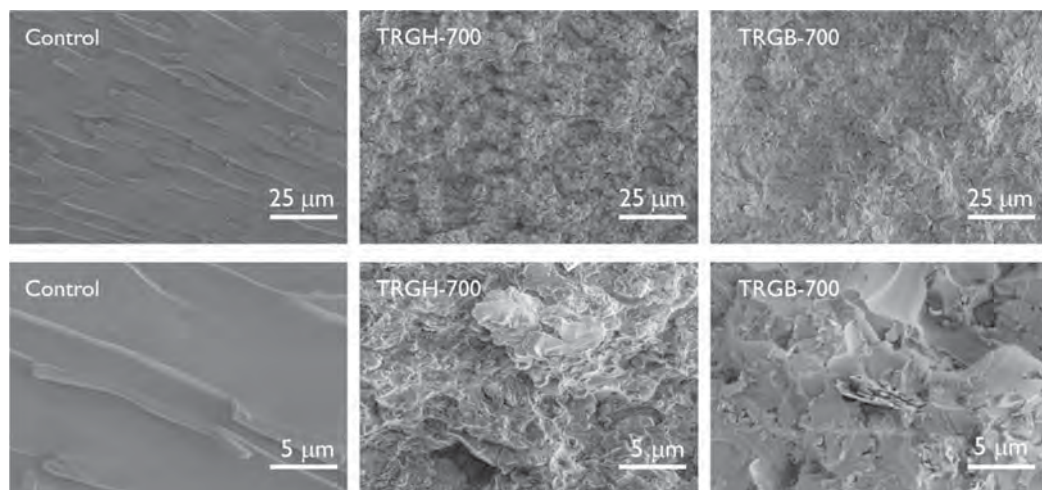


Fig. 2. Representative SEM images of the TRGOs/epoxy resin nanocomposites showing the effect of the oxidation method in the dispersion.

Isothermal DSC scans at 160 °C were used to determine the effect of the TRGOs on the evolution of the epoxy resins during the curing process. The addition of TRGOs causes an acceleration of the curing reaction showing a clear trend with the exfoliation temperature: the lower the exfoliation temperature, the faster the cure reaction proceeds (Fig. 3). This catalytic behaviour of the nanoparticles is attributed to the presence of functional groups, mainly carbonyl, hydroxyl and epoxy, on the graphene structure. Low temperature reduced TRGOs, 700 °C, presented a higher number of functional groups on its structure, than those reduced at 2000 °C which presents a similar rate to the epoxy resin. Furthermore, no significant differences are observed between both oxidation methods. Previous studies with both carbon nanotubes [22] and graphene oxides [11] have also reported a similar catalytic behaviour in epoxy resins.

3.2. Mechanical properties

The tensile response at room temperature of the nanocomposites is shown in Table 3. RTM 6 epoxy resin is a brittle and tough material with high Young's modulus, extraordinary tensile strength and relatively low elongation at break.

Although the materials obtained by both oxidation methods appear to have a similar trend, with the low temperature TRGOs showing higher reinforcing effect, there are clear differences among Hummers and Brodie TRGOs. Hummers TRGOs present a strong dependency of their reinforcing character with the exfoliation temperature, while the reinforcing character of Brodie TRGOs is less dependent with it (Fig. 4). Such effect is consistent with the different stability of the functional groups with the temperature of the two oxidation protocols. As shown in Table 1, although GO-H has a higher amount of oxygen functional groups (C/O of 1.8 in GO-H vs 2.9 in GO-B), their elimination at moderate temperatures is more pronounced, which would then limit the formation of filler/matrix interactions and result in the dramatic decrease of the mechanical properties of the composite.

Overall TRGH-700 is the most effective nanofiller to improve the mechanical properties of the resin nanocomposites showing an

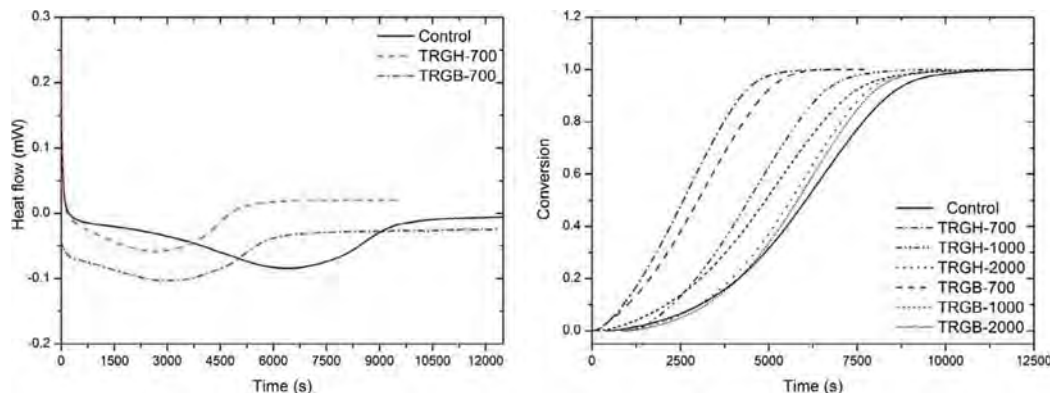


Fig. 3. DSC isothermal curves showing the effect of the oxidation protocol and conversion.

Table 3
Mechanical properties of TRGOs/epoxy resin nanocomposites.

Sample	Young's modulus, MPa	Strength max., MPa	Elongation at break, %
RTM 6	2110 ± 44	61 ± 5	6.1 ± 0.8
TRGH-700 1.5%	2248 ± 46	56 ± 4	5.5 ± 0.7
TRGH-700 2%	2457 ± 51	51 ± 3	4.6 ± 0.6
TRGH-1000 1.5%	1958 ± 34	49 ± 5	3.6 ± 0.7
TRGH-1000 2%	2102 ± 42	48 ± 5	3.6 ± 0.5
TRGH-2000 1.5%	1782 ± 32	44 ± 4	3.5 ± 0.7
TRGH-2000 2%	1835 ± 34	42 ± 3	3.4 ± 0.5
TRGB-700 1.5%	2199 ± 42	55 ± 5	5.4 ± 0.7
TRGB-700 2%	2279 ± 45	53 ± 3	5.4 ± 0.4
TRGB-1000 1.5%	2071 ± 35	52 ± 3	4.9 ± 0.5
TRGB-1000 2%	2326 ± 58	50 ± 4	4.5 ± 0.6
TRGB-2000 1.5%	2048 ± 42	48 ± 3	4.4 ± 0.5
TRGB-2000 2%	2025 ± 34	44 ± 3	4.1 ± 0.4

improvement of 16% in the Young's modulus with 2 wt.% loading fraction. This result can be ascribed to two contributions, the amount of functional groups present on the surface of the graphene layers and their size. Low temperature Hummers present a higher amount of residual oxygen groups than Brodie (Table 1), and, hence, they should form a stronger interaction with the epoxy resin. Both theoretical and experimental studies have found a direct correlation between the flake lateral sizes and the reinforcing efficiency of graphene in polymer nanocomposites [23–26], which has been ascribed to an enhanced filler-to-matrix contact area. We have previously reported that the lateral size of the Brodie layers were smaller than the Hummers layers [8], consistent with those previous studies.

The elongation at break of the nanocomposite decreases by the addition of TRGO. No significant differences with the oxidation method and the exfoliation temperature are observed. This reduction of the elongation at break is commonly observed on epoxy nanocomposites reinforced with carbon-based epoxy [14].

3.3. Electrical conductivity

The AC electrical conductivity at room temperature as a function of frequency is shown in Fig. 5. The electrical conductivities of all samples with 1.5 wt.% TRGO show a linear dependency with the frequency, characteristic of dielectric materials (Fig. S1). Hence, the electrical percolation is attained above 1.5 wt.% loading fraction, independently of the type of TRGOs used. Such high percolation threshold could be related to the flexibility of these nanofillers, which is a direct consequence of their wrinkled morphology [27,28]. Recent theoretical investigations have shown that flexible nanofillers are less likely to form a percolating network as they become less anisotropic [28]. Once the percolation is reached, the achieved electrical conductivity shows a clear dependency with both the exfoliation temperature and oxidation protocol. It is observed that the TRGOs reduced at the highest temperature, 2000 °C, form the

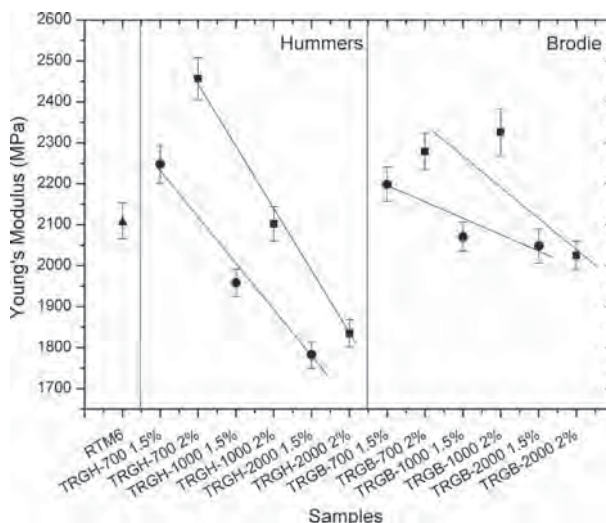


Fig. 4. Young's modulus as a function of TRGOs. Samples with 1.5 wt.% and 2 wt.% loading fraction are represented as dots and squares, respectively. The straight lines are drawn as a guide to the eyes.

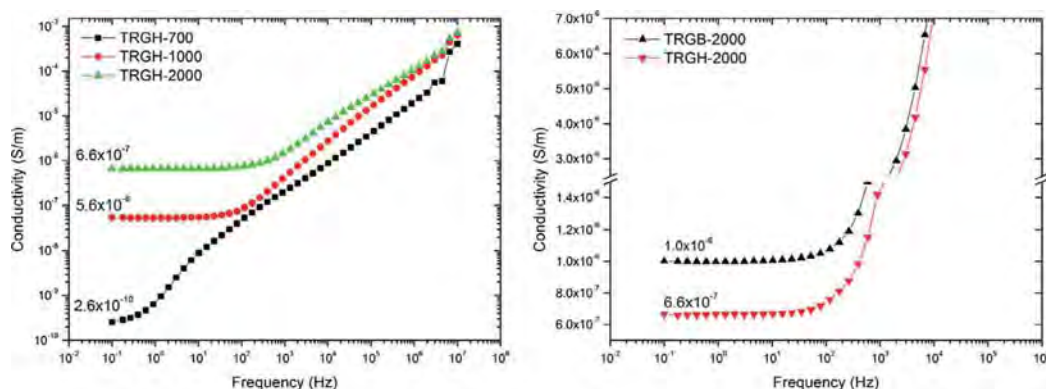


Fig. 5. Electrical conductivity of 2 wt.% TRGOs/epoxy resin nanocomposites: (left) effect of the exfoliation temperature of GO and (right) effect of the oxidation method.

most effective filler network with higher values of the electrical conductivity (Fig. 5a) reaching 1×10^{-6} S/m with TRGB-2000. This dependency of the electrical conductivity with the exfoliation temperature is the result of two combined effects: the reduction temperature efficiency, higher temperatures are able to reduce further the oxygen groups present on the surface, and the restoration of the crystalline graphitic structure as the temperature increases. Hence, it would be expected that the ideal nanofiller would have none or almost none functional groups, a restored crystalline graphitic morphology and a high aspect ratio (since several theoretical [29] and experimental results [30] have suggested that high aspect ratio particles result in a higher conductivity). However, the results show that TRGB-2000 with a smaller flake size than TRGH-2000 forms a more effective electrical network (Fig. 5b). Such result could be attributed to the already mentioned better dispersion achieved with this nanofiller, which facilitates the conduction via tunnelling between adjacent and isolated graphene layers [31].

4. Conclusions

By controlling the structure and morphology of graphene it is possible to obtain composite materials with tailored properties. It has been observed that not only the oxidation method but also the reduction temperature are key factors affecting the physical properties of the epoxy nanocomposites. Intrinsic graphene properties, such as remaining oxygen groups, specific surface area, and aspect ratio among others have a profound effect on the macroscopic properties. Thus, the material with better mechanical performance is obtained by using TRGOs reduced at low temperatures and oxidised by the Hummers method. While, to achieve a material with a high electrical conductive, it is necessary to exfoliate the graphite oxide at high temperatures, 2000 °C, and use Brodie's oxidising protocol.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the State Secretariat for Research, Development and Innovation of the Spanish Ministry of Economía y Competitividad, through the project MAT2013-48107-C3.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.026>.

References

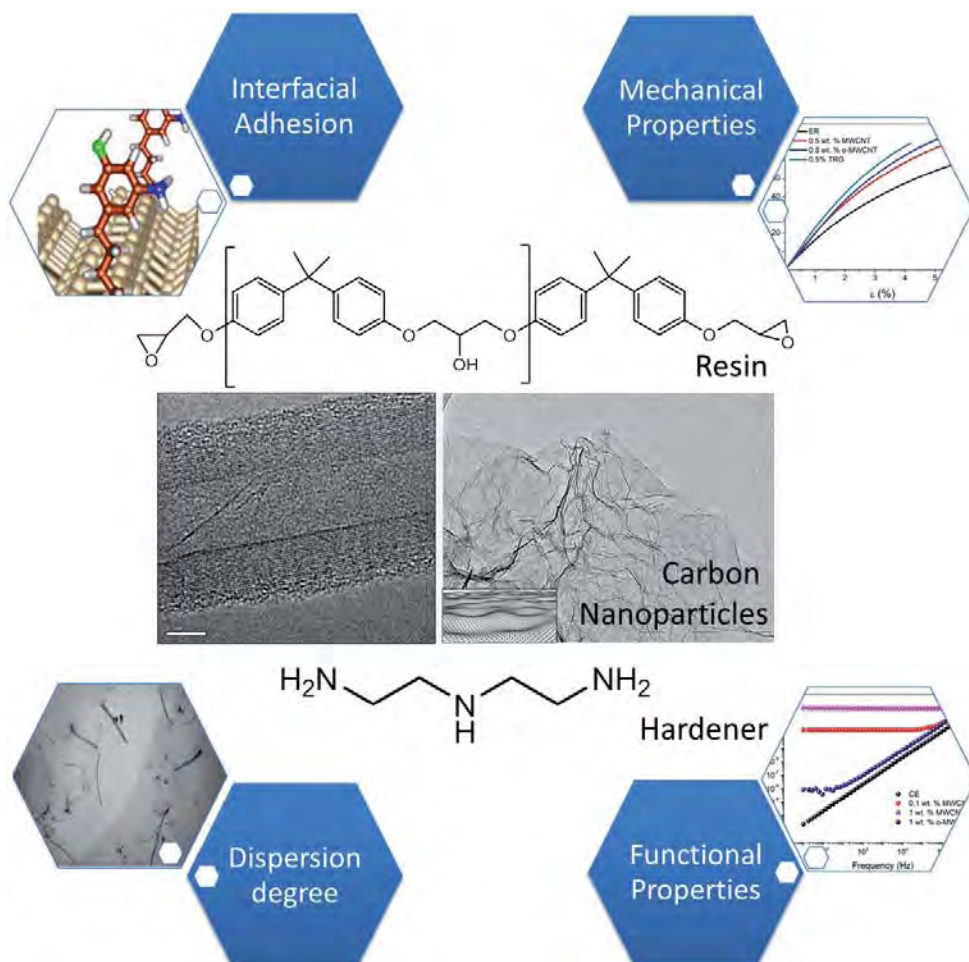
- [1] D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski, R. Ruoff, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5288–5301.
- [2] S. Park, R.S. Ruoff, Synthesis and characterization of chemically modified graphenes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 322–328.
- [3] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules* 43 (2010) 6515–6530.
- [4] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350–1375.
- [5] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3301–3310.
- [6] J.J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng., B* 215 (2017) 9–28.
- [7] M. Zhang, Y. Li, Z. Su, G. Wei, Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6107–6124.
- [8] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, et al., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164.
- [9] M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content, *ACS Nano* 3 (2009) 3884–3890.
- [10] M.A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, et al., Fracture and fatigue in graphene nanocomposites, *Small* 6 (2010) 179–183.

- [11] S.L. Qiu, C.S. Wang, Y.T. Wang, C.G. Liu, X.Y. Chen, H.F. Xie, et al., Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin, *Expr. Polym. Lett.* 5 (2011) 809–818.
- [12] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 4664–4669.
- [13] W.K. Li, A. Dichiaro, J.B. Bai, Carbon nanotubes-graphene nanoplatelet hybrids as high performance multifunctional reinforcements in epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 74 (2013) 221–227.
- [14] M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1347–1353.
- [15] S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Compos. Sci. Technol.* 86 (2013) 185–191.
- [16] S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 292–301.
- [17] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sanchez, A. Jimenez-Suarez, M.J. Sayagua, A. Ureña, Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods, *Compos. Part B-Eng.* 72 (2015) 199–205.
- [18] J.E. An, Y.G. Jeong, Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1322–1330.
- [19] J. Wei, T. Vo, F. Inam, Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 3510–73524.
- [20] S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Fiedler, K. Schulte, Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 97 (2014) 90–99.
- [21] M. Quaresimin, K. Schulte, M. Zappalorto, S. Chandrasekaran, Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: from experiments to modelling, *Compos. Sci. Technol.* 123 (2016) 187–204.
- [22] A. Terenzi, C. Vedova, G. Lelli, J. Mijovic, L. Torre, L. Valentini, et al., Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1862–1868.
- [23] U. Khan, P. May, A. O'Neill, J.N. Coleman, Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane, *Carbon* 48 (2010) 4035–4041.
- [24] L. Gong, I.A. Kinloch, R.J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K.S. Novoselov, Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2694–2697.
- [25] P. May, U. Khan, A. O'Neill, J.N. Coleman, Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1278–1282.
- [26] J. Kim, J. Kim, S. Song, S. Zhang, J. Cha, K. Kim, H. Yoon, Y. Jung, K.W. Paik, S. Jeon, Strength dependence of epoxy composites on the average filler size of non-oxidized graphene flake, *Carbon* 113 (2017) 379–386.
- [27] Y.B. Yi, E. Tawerghi, Geometric percolation thresholds of interpenetrating plates in three-dimensional space, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 79 (2009) 041134.
- [28] S. Kwon, H.W. Cho, G. Gwon, H. Kim, B.J. Sung, Effects of shape and flexibility of conductive fillers in nanocomposites on percolating network formation and electrical conductivity, *Phys. Rev. E* 93 (2016) art. no. 032501.
- [29] R.A. Vaia, J.F. Maguire, Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2736–2751.
- [30] P. Akcora, H. Liu, S.K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B.C. Benicewicz, et al., Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles, *Nat. Mater.* 8 (2009) 354–359.
- [31] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mat. Phys.* 68 (2003) 414031–414034.

Epoxy Nanocomposites filled with Carbon Nanoparticles

M. Martin-Gallego,^[a] V. Yuste-Sanchez,^[a] R. Sanchez-Hidalgo,^[a, b] R. Verdejo,^[a] and M.A. Lopez-Manchado^{*[a]}

Dedicated to Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky, a great scientist and a better person with whom we had the pleasure to work with.



Abstract: Over the past decades, the development of high performance lightweight polymer nanocomposites and, in particular, of epoxy nanocomposites has become one the greatest challenges in material science. The ultimate goal of epoxy nanocomposites is to extrapolate the exceptional intrinsic properties of the nanoparticles to the bulk matrix. However, in spite of the efforts, this objective is still to be attained at commercially attractive scales. Key aspects to achieve this are ultimately the full understanding of network structure, the dispersion degree of the nanoparticles, the interfacial adhesion at the phase boundaries and the control of the localization and orientation of the nanoparticles in the epoxy system. In this Personal Account, we critically discuss the state of the art and evaluate the strategies to overcome these barriers.

Keywords: epoxy, nanocomposites, carbon nanotubes, graphene

1. Introduction

Epoxy resins are thermoset systems, which have their properties mainly governed by the polymer network structure formed through a polymerization reaction. This network can be tailored by an appropriate choice of the curing agent, being amines the most commonly used.^[1] This leads to a versatile material with excellent thermomechanical properties, good heat and chemical resistances, low density, and high adhesiveness to many substrates. Hence, epoxy resins are intensively used as adhesives, coatings or matrix in fiber composites in a wide range of fields, such as automotive, aerospace, and electronic devices. However, they present some drawbacks like their high brittleness, high tendency to uptake water, their polymerization shrinkage, and relatively high thermal expansion coefficient.^[2] Inorganic microscale fillers have been used to solve these limitations but, in general, high filler contents were needed, which led to a dramatical reduction of the mechanical properties and a sensible increase in the material density.

Over the past decades, the use of nanostructured fillers in epoxy systems has gained significant importance in the development of thermosetting composites. The incorporation of nanoparticles allows the desired properties to be achieved at low loading fractions and, therefore, limits their negative effects. The nanofillers are characterized by a high specific surface area (SSA) and long aspect ratio. In addition, they also have exceptional intrinsic mechanical, electrical, thermal, optical, electrochemical and catalytic properties. The nanoparticles most commonly used are: titania, silica, carbon

nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene, fullerenes, nanoclays, cellulose nanowhiskers and magnetite.^[3,4] The combination of their structural and intrinsic properties is used to modify the properties of epoxy systems or to introduce new functionalities. However, despite their exceptional intrinsic properties, efficiently extrapolating these properties to the matrix has become the greatest challenge of nanocomposite development. The key aspects to overcome this challenge are the full understanding of network structure, the dispersion degree of the nanoparticles, the interfacial adhesion at the phase boundaries and the control of the localization and orientation of the nanoparticles in the epoxy system. This review provides a systematic overview of the main aspects involved in the fabrication and properties of carbon nanoparticles-epoxy nanocomposites.

2. Production of Epoxy Nanocomposites

2.1 Dispersion of the Carbon Nanoparticles

The biggest challenge in order to attain the desired nanocomposite properties is to disperse the nanoparticles as individual particles in the epoxy matrix. However, nanoparticles easily form agglomerates due to adhesive forces. Furthermore, these forces increase with increasing SSA and decreasing particle size. Poor dispersion of CNTs not only dramatically reduces their reinforcing efficiency, caused by the CNTs slipping by each other when forces are applied, but also results in the formation of micro-voids in the nanocomposites.^[5] Therefore, the way to disperse nanofillers into individually separated particles is considered the most important stage in nanocomposite processing. To date, several strategies have been used to disperse nanoparticles in epoxy matrices, such as ultrasonic methods, low and high shear mixing and functionalization of the nanoparticles. From personal experience and in agreement with other authors, shear-mixing involving a three-roll mill or calender (Figure 1) has been the most effective method to achieve a homogeneous dispersion of nanofillers into resins.^[6–10]

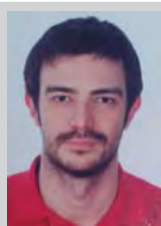
[a] M. Martín-Gallego, V. Yuste-Sánchez, R. Sánchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. López-Manchado
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Juan de la Cierva, 3 Madrid, 28006, Spain <http://www.nanocomp.ictcp.csic.es/>
E-mail: lmanchado@ictcp.csic.es

[b] R. Sánchez-Hidalgo
Instituto del Carbon, INCAR-CSIC
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Francisco Pintado Fe, 26 Oviedo, 33011, Spain



Figure 1. a) Schema of the three roll calendaring, b) high shear zone between rolls. Reprinted with permission from Elsevier.^[7]

This method involves passing the mixture through the gaps of parallel contra-rotating rollers at different angular velocities, which exert uniform high shear forces and favor the homogenization of the mixture. Vazquez-Moreno^[10] established an optimal processing protocol with three cycles where the roll gap decreased progressively while increasing their speed and cycle time. Such protocol included the observation of the liquid suspensions by optical microscopy to discriminate the best dispersion state. Prolongo et al.^[11] compared three approaches to dispersed graphene nanoplatelets (GNPs) in an epoxy resin, high-shear mixing, calendaring, and a combination of both. They observed that high-shear mixing resulted in a reduction of the GNPs lateral



Mario Martín-Gallego finished his PhD in material engineering in 2015. His thesis is based on the addition of carbon nanotubes and graphene in different epoxy formulations: epoxy foams, nanostructured polymers, UV curable resins and thermally cured epoxy resins. Even before he defended his Thesis, Mario started to work in the industry as the R&D and production manager of rubber compounds in a Spanish SME. Nowadays, Mario holds a position as project manager in the innovation department of a Spanish multinational company.



Vanesa Yuste-Sánchez is currently pursuing her Ph.D. in the Polymer Composite Group at the Institute of Polymer Science and Technology Institute, Spanish National Research Council (CSIC), Spain. She holds a Chemical Engineer BSc, and a MSc in High Specialization in Plastics and Rubber from the Menéndez Pelayo International University in 2015. Her work is focused on the development of epoxy composites for capacitive sensors, and her research area of interest is the different strategies of incorporating new fillers into nanocomposites for electric applications.



Rubén Sánchez-Hidalgo is currently a PhD student in Materials Science in the National Institute of Coal (Oviedo) and Institute of Polymer Science and Technology (Madrid), Spanish National Research Council (CSIC). He received the BSc and MSc degrees in Chemistry from the University of Salamanca in 2011 and



2012, respectively. His current research includes the preparation and structural characterization of graphene materials with controlled properties and their influence as reinforcement in both epoxy resin and silicone rubber composites.

Dr. Raquel Verdejo is Research Scientist at ICTP-CSIC (Spain). She got her MSc in Physics from the University of Valladolid (Spain) and her PhD in Metallurgy and Materials from the University of Birmingham (UK). She then joined the group lead by Prof. Milo Shaffer as a Research Associate at Imperial College London. After that, she moved back to Spain and joined ICTP-CSIC in 2006 thanks to a Juan de la Cierva contract and then, held a Ramón y Cajal contract. She works on both foamed and bulk polymer (nano) composites.



Dr. Lopez-Manchado is Research Professor at ICTP-CSIC. He got his PhD in Chemistry at the University Complutense of Madrid in 1997. From 1998–2000, he did a postdoctoral stay at University of Perugia. He is author of more than 150 publications in scientific journals and books, with more than 7500 citations and h-index 46. He works in the processing and characterization of composite materials and nanocomposites.

size by breakage, which could also increase their structural defects. Meanwhile, the calendaring process was more effective and induced a partial exfoliation of the GNPs reducing their thickness from 20–30 nm to 2–3 nm.

2.2 Cure Reaction

The performance of epoxy-based composites strongly depends on the network structure formed during the curing reaction. Hence, it is essential to study the effects of the addition of nanoparticles on the curing kinetics.^[12] Calorimetry is one of the most commonly employed techniques for the analysis of the curing reaction in epoxy resins. Recently, we have developed a new approach based on multiple-quantum NMR experiments performed in low-field spectrometers to obtain the extent of reaction. These experiments provide molecular evidence on the evolution of epoxy resins during the curing process, being especially sensitive to the final stages of the reaction where the DSC does not provide information. By optimizing the pulse sequence, we were able to establish the kinetic parameters of the epoxy cure reaction, such as induction time, vitrification time, polymerization rate and activation energy.^[13]

Independently of the type of curing agent, amine, thiols, alcohols or anhydrides, the curing reaction takes place via oxirane ring opening through the nucleophilic addition reaction. Hence, the conversion-temperature curves, obtained by traditional dynamic DSC scans, often follow a sigmoidal form, which indicates autocatalytic reaction kinetics. There is still some controversy on the effect of carbon nanoparticles (CNPs) in the kinetics of epoxy curing. Most authors have reported that the incorporation of carbon nanoparticles facilitates crosslinking (Figure 2) by decreasing the heat of reaction (ΔH_c) and the exothermic peak temperature,^[14–18] which has been ascribed to the high thermal conductivity of the CNTs and the ability of the epoxy resin to open the CNT bundles creating a higher surface for heat propagation. However, other authors have observed that the addition of CNTs hinders the crosslinking reaction between the epoxy and hardener, ascribed to a decrease of the fluidity of system.^[19,20] DSC results indicated that the level of residual unreacted epoxy increased gradually with the addition of CNTs, related to the formation of bundles and aggregates at high loading levels. This reduction of the overall degree of cure caused a sensible reduction in the glass transition temperature and the thermal stability of the composites. This discrepancy in the literature can be explained considering two possible arguments. First, the loading fraction can have an effect on the curing reaction and, second, the surface functionality of the CNPs should also be considered. Prolongo et al.^[21] observed that the incorporation of up to 5 wt.% of GNP did not have any catalytic effect, which was

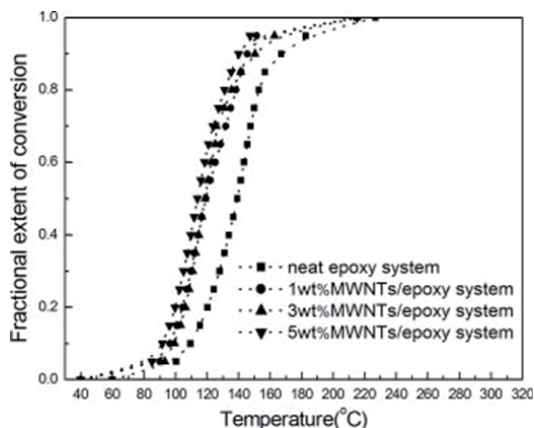


Figure 2. Extent of reaction vs temperature at 20 °C/min of MWCNTs filled epoxy systems. Reprinted with permission from Elsevier.^[16]

ascribed to the steric hindrance of GNPs that impedes the mobility of the reactants. Meanwhile, the addition of 5 wt.% GNPs accelerated the curing reaction of DGEBA. They concluded that the higher thermal conductivity of the sample with large GNPs concentrations overcomes the hindrance effect. We, on the other hand, have studied the effect of the surface functionality of the CNPs on the cure kinetics.^[9] We analyzed the effect of thermally reduced graphite oxide (TRGOs) at different temperatures, from 700 to 2000 °C, since they present different concentrations of functional groups on its structure.^[22] TRGOs reduced at low temperatures, which have a large concentration of carbonyl, hydroxyl and epoxy on its structure, caused an acceleration of the curing reaction of an epoxy resin. Meanwhile, those reduced at high temperatures, which have almost none residual functional groups, showed a similar rate than the epoxy resin. Other authors have also seen a similar catalytic behavior by adding graphene oxide, which has the highest concentration of functional groups.^[23] Hence, the presence of any type of functionality can result in a catalytic behavior of the CNPs.

A strategy to improve the dispersion state of the CNPs and the interfacial adhesion at the phase boundaries has been the surface functionalization of the CNPs, which should in turn result in enhanced physical properties. However, covalent modification of the CNPs might also influence not only the rate of the crosslinking reaction of the epoxy resins but also the type of the curing reaction. A variety of techniques and functional groups have been employed to functionalize CNTs.^[24–27] Among them, the carboxylation, halogenation, and amidation are the most commonly used methods for enhancing structural properties of CNT/epoxide

composites. In general, functionalized MWCNTs bearing reactive groups located on their surface and at defect sites promote the nanofiller reactivity, acting as curing agents and accelerating the cure reaction of epoxy. Abdalla et al.^[24] investigated the effect of carboxyl and fluorine surface modification of CNTs on the curing behavior of epoxy resins. They reported that the cure mechanism of the neat epoxy and fluorinated systems was very similar, with cure heats of 47.5 and 47.7 kJ/mol, respectively. However, in the presence of carboxylated CNTs, the heat of reaction increased to 61.7 kJ/mol, indicating a different cure mechanism. Carboxylated CNTs could facilitate the ring opening and generate an ester bond and an alcohol group; whereas the fluorinated CNTs appeared to act mainly as an amine curing agent. On the other hand, the rate constants, determined by the Kamal model, were not affected by the fluorine modifications whereas carboxylated CNTs resulted on a lower constant rate of the curing agent. A similar effect has been observed in the presence of amino functionalized CNTs. For instance, Yan et al.^[26] reported that these amino-CNTs acted as a secondary curing agent, facilitating the primary amine-epoxide reaction. This effect was more sensible at later stages of the curing reaction. In addition, they observed that increasing the concentration of amino CNTs up to 3 wt.% resulted in an increase of the vitrification degree.

3. Properties of Epoxy Nanocomposites

3.1. Mechanical Properties

One of the initial aims of adding nanoparticles to epoxy resins was to improve their mechanical properties for structural applications, which became a difficult endeavor, even from the theoretical point of view. Compared to thermoplastics, the shear forces generated while dispersing the CNPs in the thermosets matrix are much lower and the achieved dispersion state has to be maintained during the curing process. In addition, the CNP contribution to the load transfer is more effective in compression,^[28] while many of the structural applications of epoxy resins require high mechanical performance in other modes. Nevertheless, notable improvements have been made on the mechanical performance of carbon based epoxy nanocomposites. For instance, Alloui et al.^[29] doubled the Young's modulus and the yield strength of the composite by adding 1 wt.% of CNT and quadrupled with 4 wt.% CNT (Figure 3). The authors concluded that the reinforcement role is much reduced in the case of 4 wt.% composite, due to the formation of agglomerates and the presence of porosity.

Rafiee et al.^[30] comparative studied the mechanical properties of CNTs and graphene nanoplatelets in an epoxy resin at low loading fractions (Figure 4). They observed a 30 %

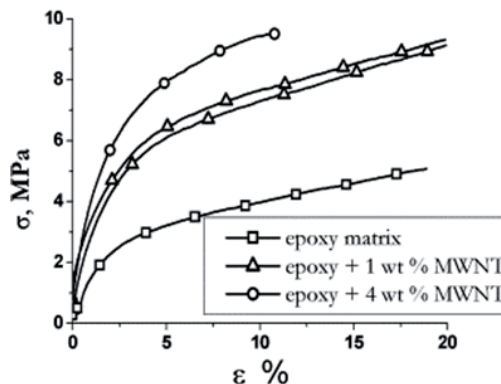


Figure 3. Stress-strain curves of the resin and its CNT composites. Reprinted with permission from Elsevier.^[29]

improvement of the Young's modulus with 0.1 wt.% of graphene. Fatigue behavior was also notably improved by the addition of graphene. The authors concluded that graphene outperformed SWCNT and MWCNT due to several reasons, which included enhanced specific area of the graphene platelets, improved mechanical interlocking/adhesion at the nanofiller/matrix interface and the planar geometry of the graphene platelets. Other authors corroborated the good performance of low loading fractions of graphene nanocomposites.^[9,31–34]

As already mentioned, the role of CNT/polymer interface is decisive in the design and development of materials with superior mechanical and multifunctional properties. Good interfacial bonding leads to improved stress transfer from the matrix to the CNPs and imparts higher mechanical strength to the composite.^[35] Surface functionalization of CNTs has been demonstrated as an effective method to tailor the CNT/polymer interface.^[36–39]

Covalent and non-covalent approaches have widely been carried out for the surface modification of CNTs. The simplest functionalization consists on the oxidation of the CNTs that results on CNTs bearing oxygen groups. These oxidized CNTs have shown to increase approximately 30 % the modulus and 15 % the tensile strength^[40,41]. The oxidized nanotubes can be used as an initial step on subsequent functionalizations, like fluorination,^[40] or amination.^[42] Amine functionalized CNT/epoxy nanocomposites have also exhibited a 25 % higher modulus at 0.5 wt.% compared to un-functionalized CNT that only increased a poor 3.2 %.^[42,43] Silanized CNTs behaved in a similar way.^[44,45]

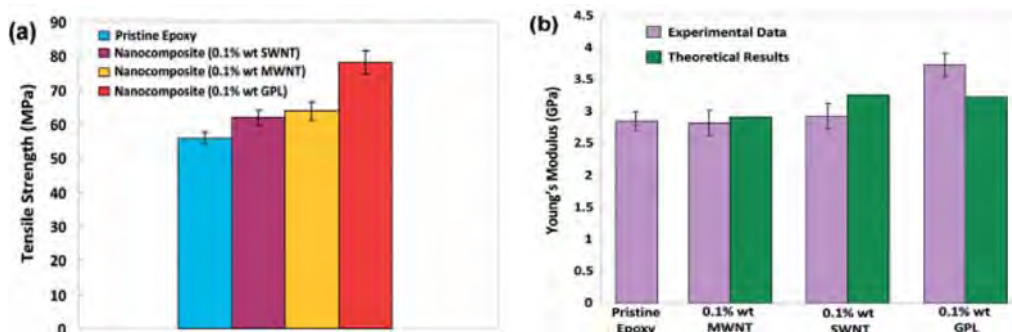


Figure 4. Mechanical comparison of nanocomposites containing CNTs and graphene nanoplatelets, a) tensile strength and b) Young's modulus (Halpin-Tsai model was used for the theoretical model). Reprinted with permission from American Chemical Society.^[30]

Rathore et al.^[46] analyzed the role of carboxyl functionalization of CNTs on the interphase of epoxy nanocomposites at high temperatures. It is well known that the working temperature has a significant effect on the interfacial durability of polymer nanocomposites, and it usually decreases their mechanical properties. The authors observed that the debonding resistance of the composite can be improved by tailoring the CNT/epoxy interphase through chemical functionalization. The epoxy functionalization of graphene oxide has also led to significant improvements on the ultimate tensile strength of up to 75 % with a 0.25 wt.% compared to one obtained without the treatment.^[47] The authors ascribed the result to a better interfacial interaction between the epoxy functionalized graphene and the matrix observed by fracture surface analysis. Similar functionalization was also carried out for expanded graphite with analogous results. Other chemical routes involving isocyanates, amino-benzoyles and silanes also improved the interaction between graphene and the matrix with success.^[48,49]

The latest trend is the development of hybrid nanocomposites containing a combination of graphene nanoplatelets and CNTs. These hybrids have so far showed a synergic effect in flexural modulus when the ratio CNT/graphene was 9/1 and 5/1 in uniaxial tension.^[50–52] The authors have suggested that the flexible CNTs can interact with graphene to form 3D hybrid structures, which would inhibit face-to-face aggregation of the graphene platelets (Figure 5). The result would be a large surface area of the carbon structure that would be able to entangle the polymer chain of the epoxy matrix and improve the mechanical properties.

3.2. Electrical Properties

The extremely high intrinsic electronic and phonon transport of CNPs led to a shift from the initial structural pursuit to a more broad task where the nanocomposites could be provided with a conductive character. Hence, the CNP/epoxy nanocomposites could act not only as a structural material but also as a functional one.

The goal to achieve an electrically conductive material is to disperse the CNPs creating a continuous filler network that guarantees conductive pathways within the polymeric matrix. Such conductive network is usually achieved at a certain concentration of the CNP, which is denoted as the electrical percolation threshold. It is important to consider that the functionalization approaches of CNPs usually improves the final dispersion state of the CNPs, which facilitates the required percolated network, but functionalization processes often alter the molecular structure and/or geometry of the CNPs decreasing their intrinsic electrical properties. In addition, added CNPs usually present a surrounding thin layer of insulating polymer matrix that will be promoted by any surface functionalization, which will be a barrier to the electronic transport through the filler network.^[52,53] In conclusion, a specific functionalization can lead either to an improvement on the electrical conductivity or to a decrease on the electric conductivity. Table 1 summarizes the main results obtained on electrical percolation in CNT/epoxy nanocomposites. Sandler et al.^[55] studied the electrical conductivity of CNT epoxy nanocomposites obtaining a very low percolation threshold, of 0.0025 wt.% for CVD MWCNTs (Figure 6). Since the first publication on the subject in 1999,^[56] a huge number of papers dealing with the electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites can be found in the literature (see Table 1). In the case of graphene

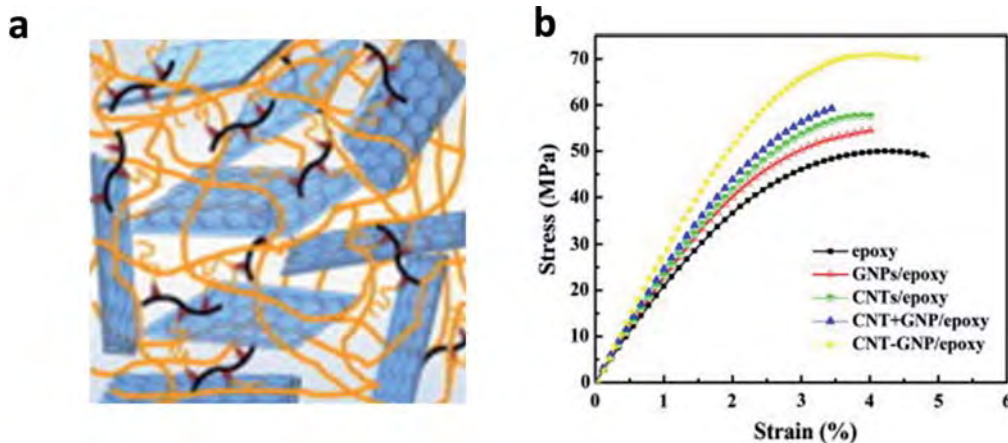


Figure 5. a) Idealized structure of a hybrid nanocomposite containing graphene and CNTs and b) stress-strain curves of the hybrids and nanocomposites. Reprinted with permission from Elsevier.^[51,52]

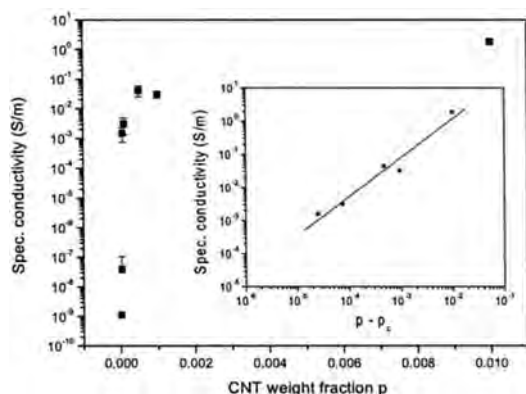


Figure 6. Conductivity as a function of wt.% of CNT (p). The insert shows a log-log plot of the conductivity as a function of $p - p_c$, p_c is the percolation threshold. Reprinted with permission from Elsevier.^[55]

nanocomposites, we find a higher percolation threshold than with CNTs nanocomposites. In general, the electrical percolation network is found in the range of 1–2 wt.%. Recently, Li et al.,^[57] prepared graphene/epoxy nanocomposites with a relatively low percolation threshold of 0.52 vol.% and a high electrical conductivity of 10^{-2} S/m at 3 wt.% GNP. The authors produced the nanocomposites in-situ through the process of three-roll milling with high conversion of graphite to graphene nanoplatelets with average aspect ratios of 300–1000 and thickness of 5–17 nm, without the

need of any additives, solvents, compatibilizers or chemical treatments.

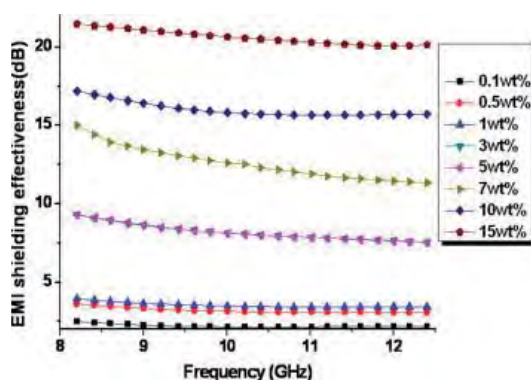
The electromagnetic interference shielding effect (EMI) of graphene has also been measured and proved that the shielding effectiveness of the nanocomposite increases with the graphene loading, which is mainly attributed to the formation of conducting interconnected graphene-based sheet networks in the insulating epoxy matrix.^[58–61] The target value of the EMI shielding effectiveness, needed for commercial applications, is around 20 dB, value that was obtained for a concentration of 15 wt.% of graphene as shown in Figure 7.

3.3. Thermal Conductivity

As for the electrical conductivity, the thermal conductivity (κ) enhancement of CNP/epoxy nanocomposites strongly depends on the formation of a conductive filler network through the matrix. Researchers have revealed two main issues associated with CNP/polymer nanocomposites for heat transfer: the first one is that CNPs tend to aggregate into ropes or bundles and the inert graphite-like surface, causing poor dispersion; the second is related to the high interfacial thermal resistance caused by the phonon mismatch at the interface of the CNPs and the polymer, leading to severe phonon scattering and a drastic reduction of thermal transport properties.^[86,87] In addition, the thermal transport through the CNP network by phonons is strongly hindered by the gaps between adjacent particles. Hence, these issues have hindered the attainment of CNP/polymer nanocomposites with high thermal conductivity. Biercuk et al.^[88] obtained

Table 1. Summary of the experimental results concerning the electrical properties of carbon nanoparticles/epoxy nanocomposites.

Filler	Funct.	Dispersion method	ρ_c (wt.%)	$\sigma_{\max}$ (S/m)
MWCNT	–	Stirring	0.0021	10^{-3} @0.01 wt. % ^[62]
MWCNT	–	Stirring	0.0025	$2 \cdot 10^0$ @1 wt. % ^[55]
MWCNT	–	Stirring	0.0025	$4 \cdot 10^{-1}$ @0.5 wt. % ^[63]
MWCNT	–	Stirring	0.0039	$2 \cdot 10^{-4}$ @0.01 wt. % ^[63]
SWCNT	–	Sonication	0.005	$2 \cdot 10^{-2}$ @0.1 wt. % ^[64]
MWCNT	–	Stirring	0.011	$4 \cdot 10^{-1}$ @1 wt. % ^[65]
MWCNT	–	Sonication + stirring	0.03	$5 \cdot 10^{-1}$ @0.15 wt. % ^[56]
MWCNT	–	Calendering + stirring	0.03	$1 \cdot 10^{-2}$ @0.3 wt. % ^[6]
MWCNT	Acid	Sonication	0.034	$1 \cdot 10^{-1}$ @2 wt. % ^[66]
SWCNT	–	Sonication + stirring	0.04	$1 \cdot 10^1$ @4 wt. % ^[67]
SWCNT	Thermal ox.	Sonication + pump	0.074	$1 \cdot 10^{-3}$ @0.2 wt. % ^[68]
SWCNT	Acid	Stirring	0.08	$2 \cdot 10^{-2}$ @0.4 wt. % ^[69]
SWCNT	Acid	Sonication	0.1	$2 \cdot 10^{-6}$ @0.1 wt. % ^[70]
MWCNT	–	Sonication	0.1	$2 \cdot 10^{-1}$ @1 wt. % ^[71]
DWCNT	–	Calendering + stirring	0.15	$1 \cdot 10^{-2}$ @0.6 wt. % ^[6]
MWCNT	Amine	Calendering + stirring	0.25	$1 \cdot 10^{-2}$ @0.6 wt. % ^[6]
DWCNT	Amine	Calendering + stirring	0.25	$3 \cdot 10^{-4}$ @0.6 wt. % ^[6]
MWCNT	UV/O ₃	Sonication	0.27	$2 \cdot 10^{-2}$ @1 wt. % ^[71]
SWCNT	–	Infiltration	0.3	$5 \cdot 10^{-1}$ @3 wt. % ^[72]
SWCNT	–	Sonication + stirring	0.3	$1 \cdot 10^{-2}$ @2.5 wt. % ^[73]
SWCNT	–	Manual	0.6	$1 \cdot 10^{-2}$ @14 wt. % ^[74]
MWCNT	–	Stirring	0.6	$5 \cdot 10^{-3}$ @10 wt. % ^[75]
MWCNT	–	Stirring	0.7	$5 \cdot 10^0$ @4 wt. % ^[76]
MWCNT	Acid	Sonication + stirring	3.5	$1 \cdot 10^{-5}$ @8 wt. % ^[76]
MWCNT	–	Calendering + stirring	< 0.5	$3 \cdot 10^{-2}$ @2 wt. % ^[77]
MWCNT	–	Sonication + stirring	< 0.5	$3 \cdot 10^{-1}$ @1.5 wt. % ^[78]
MWCNT	–	Calendering	–	$1 \cdot 10^{-2}$ @0.5 wt. % ^[79]
SWCNT	Acid	Sonication	0.05	$1 \cdot 10^{-4}$ @5 wt. % ^[80]
MWCNT	Surfactant	Sonication	0.06	$1 \cdot 10^{-2}$ @0.25 wt. % ^[81]
MWCNT	–	–	2.7	$1 \cdot 10^{-5}$ @5 wt. % ^[82]
MWCNT	Non-covalent	Sonication	0.15	$1 \cdot 10^{-6}$ @0.25 wt. % ^[36]
GNP	–	Calendering	0.52	$1 \cdot 10^{-2}$ @3.0 wt. % ^[57]
MWCNT	–	Sonication	0.20	$1 \cdot 10^{-5}$ @1.0 wt. % ^[83]
GNP	–	Sonication	0.10	$1 \cdot 10^{-2}$ @1.0 wt. % ^[84]
GNP	–	Sonicación	0.6	$1 \cdot 10^{-6}$ @2.0 wt. % ^[85]

**Figure 7.** EMI shielding effectiveness for epoxy/graphene nanocomposites. Reprinted with permission from Elsevier.^[58]

large improvements of the κ at room temperature, of about 120 %, at 1 wt.% loading of SWCNT. The authors observed that the enhancement in SWCNT/epoxy samples rised much more rapidly than in CNF/epoxy composites (Figure 8). Similar results can be found elsewhere.^[89–105]

However, the absolute values of the thermal conductivity of CNP/epoxy nanocomposites are far below the values expected from the exceptionally high thermal conductivity of these nanofillers. Such low efficiency is attributed to a poor thermal conductance interface between the nanofiller and the epoxy resin, due to their weak interactions. Several surface functionalization have been investigated to reduce the phonon vibrational modes.^[93,106–108] Recently, Zhao et al.^[93] reported a 189 % increase of the thermal conductivity of a 10 wt.% epoxy-functionalized graphene (G-EP system, reaching values of up to 3.138 W/mK (Figure 9). The authors attributed this enhancement to three factors: i) the controllable functional-

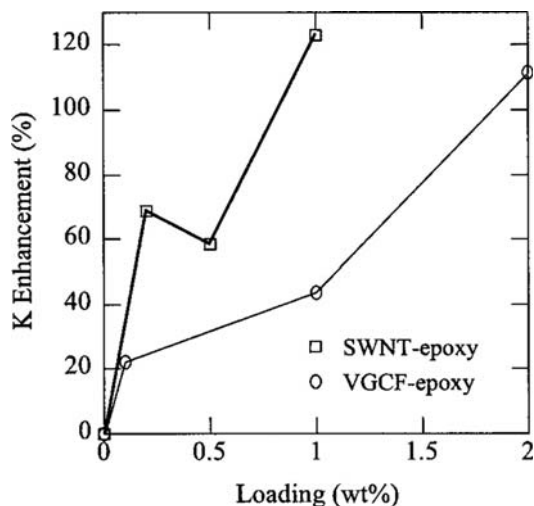


Figure 8. κ enhancement as function of SWNT and CNF loading. Reprinted with permission from AIP Publishing LLC.[88]

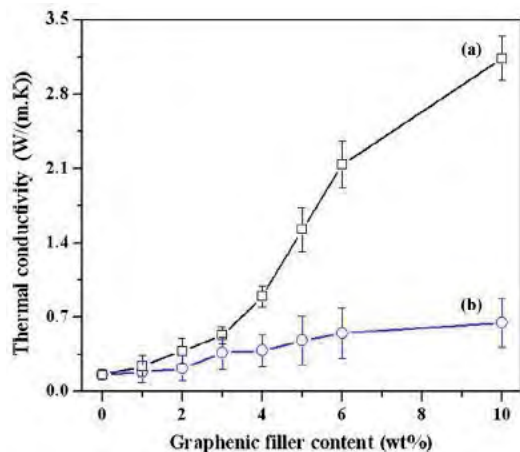


Figure 9. Thermal conductivity of epoxy composites as a function a) G-EP and b) pristine graphene. Reprinted with permission from Elsevier.[93]

zation ensured the excellent properties of pristine graphene largely inherited by G-EP; ii) the introduced epoxide moieties facilitated G-EP to be well dispersed in epoxy matrix, and iii) the covalent reaction between G-EP and triethylenetetramine hardener strengthened the mechanical adhesion at the filler-matrix interface. However, as with the electronic transport, the functionalization not always improves the heat transfer of

the final material. Some studies have reported this negative effect due to a disruption of the phonon transport characteristics of the CNPs, increasing phonon scattering at the interface.^[6,108,109]

An exceptional high thermal conductivity has been reported due to the synergic effect of hybrid systems.^[84,102,103,110,111] Hybrids of graphene or graphite with MWCNT showed an important synergy and improved κ more than 120% respect to the neat epoxy resin and 90% respect to the composites containing individual MWCNT or graphene. Recently, Jiang et al.^[102] have developed a new organic-inorganic hybrid composed of thermally reduced graphene oxide and ZnO tetrapods functionalized with amine groups (TGO1000@T-ZnO). They first grafted the amine groups to the surface of the T-ZnO, to facilitated the coating with GO sheets by forming covalent bonds, and then annealed this system, GO@T-ZnO, at 1000 °C to reduced the GO. The authors reported a thermal conductivity of 5.06 W/mK for the epoxy composites with 65 vol.% hybrids, which is 27 times higher than the neat epoxy resin. Huang et al.^[103] also fabricated an organic-inorganic hybrid made of hexagonal boron nitride, h-BN and reduced GO. The thermal conductivity of the hybrid is higher than pristine h-BN at the same filler concentration. The conductivity gradually increased when increasing hybrid content, achieving the highest thermal conductivity, of 3.45 W/mK for 26.04 vol.% filler. The authors suggested that h-BN-RGO avoided the agglomeration of h-BN fillers and the formation of voids.

Another promising approach to achieve materials with high thermal conductivity is the preparation of nanostructured composites containing aligned carbon nanoparticles.^[63,112–115] For instance, Marconnet et al.^[114] reported axial thermal conductivities of up to 4.87 W/mK by adding 16.7 vol.% of aligned MWCNTs. In addition, the authors observed that the CNT alignment resulted in a significantly anisotropic thermal conductivity (κ_{axial} and $\kappa_{\text{transverse}} \approx 2\text{--}5$), which is higher at higher CNT volume fractions (Figure 10).

Conclusions

We have reviewed the current progress on the production, and properties of epoxy nanocomposites. Although this field has had an important body of research, it has led to limited commercial applications. This is mainly due to lack of a proper understanding of the multiscale interfacial interactions and the resultant network structures, which is primary related to a deficient control of the processing conditions of the epoxy nanocomposites. The full exploitation of graphene filled nanocomposites will be determined both by the level of CNP dispersion and alignment, and by the cost-effective manufacturing of the final material.

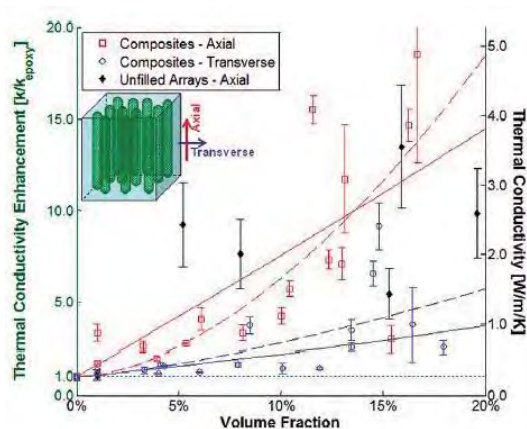


Figure 10. The axial and transverse thermal conductivity of CNT nano-composites and unfilled CNT forests as a function of volume fraction. Reprinted with permission from American Chemical Society.^[114]

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the State Secretariat for Research, Development and Innovation of the Spanish Ministry of Economía y Competitividad, through the project MAT2016-81138-R. RSH also thanks MINECO for a FPI fellowship BET-2014-070802.

References

- [1] C. May in *Epoxy Resins-Chemistry and Technology*, Second edition, Ed. Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [2] L. Pluvert in *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and characterization*, (Eds. S. Thomas, G. E. Zaikov, S. V. Valsaraj, A. P. Meera), VSP, Boston **2010**.
- [3] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, *Compos Part B* **2013**, *45*, 308–320.
- [4] S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2009**, *28*, 461–487.
- [5] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 750–753.
- [6] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 2363–2371.
- [7] E. T. Thostenson, T. W. Chou, *Carbon*, **2006**, *44*, 3022–3029.
- [8] A. Jimenez-Suarez, M. Campo, I. Gaztelumendi, N. Marikaide, M. Sanchez, A. Ureña, *Compos. Part B* **2013**, *48*, 88–94.
- [9] J. M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 1–7.
- [10] J. M. Vazquez-Moreno, “Development of hierarchical composites based on carbon fibres and graphene”, Doctoral Thesis, Madrid, **2017**.
- [11] S. G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, A. Ureña, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *86*, 185–191.
- [12] A. Yousefi, P. G. Lafleur, R. Gauvin, *Polym. Compos.* **1997**, *18*, 157–168.
- [13] M. Martin-Gallego, A. Gonzalez-Jimenez, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, J. L. Valentin, *J. Polym. Sci. Part B* **2015**, *53*, 1324–1332.
- [14] D. Puglia, L. Valentini, J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 452–458.
- [15] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 827–832.
- [16] T. Zhou, X. Wang, X. Liu, D. Xiong, *Carbon* **2009**, *47*, 1112–1118.
- [17] K. Tao, S. Yang, J. C. Grunlan, Y. S. Kim, B. Dang, Y. Deng, R. L. Thomas, B. L. Wilson, X. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 5248–5254.
- [18] I. Ventura, A. Rahaman, G. Lubineau, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 2722–2733.
- [19] M. R. Saeb, H. Rastin, M. Nonahal, M. Ghaffari, A. Jannesari, K. Formela, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45221–45230.
- [20] J. H. Sul, B. G. Prusty, A. Crosky, *Polym. Compos.* **2017**, 1873–1880.
- [21] M. G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa, S. G. Prolongo, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *125*, 629–636.
- [22] C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, R. Menendez, *Carbon*, **2013**, *65*, 156–164.
- [23] S. L. Qiu, C. S. Wang, Y. T. Wang, C. G. Liu, X. Y. Chen, *Exp. Polym. Lett.* **2011**, *5*, 809–818.
- [24] M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson, G. Thompson, *Polymer* **2007**, *48*, 5662–5670.
- [25] M. Abdalla, D. Dean, P. Robinson, E. Nyairo, *Polymer* **2008**, *49*, 3310–3317.
- [26] K. Yang, M. Gu, Y. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 2980–2988.
- [27] M. R. Saeb, E. Bakhshandeh, H. A. Khonakdar, E. Mäder, C. Scheffler, G. Heinrich, *Sci. World J.* **2013**, 703708.
- [28] L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3842–3844.
- [29] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, *Compos. Sci. Technol.* **2002**, *62*, 1993–1998.
- [30] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884–3890.
- [31] D. R. Bortz, E. G. Heras, I. Martin-Gullon, *Macromolecules* **2011**, *45*, 238–245.
- [32] A. S. Wajid, H. S. T. Ahmed, S. Das, F. Irin, A. F. Jankowski, M. J. Green, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 339–347.
- [33] M. Martin-Gallego, M. M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1347–1353.
- [34] F. Wang, L. T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 1082–1093.

- [35] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, *Compos. Part A* **2010**, *41*, 1345–1367.
- [36] R. Liu, Y. Chen, Q. Ma, J. Luo, W. Wei, X. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45022–45031.
- [37] E. Y. Choi, L. W. Choi, C. K. Kim, *Carbon* **2015**, *95*, 91–99.
- [38] K. Y. Cho, Y. S. Yeon, H. Y. Seo, Y. H. Park, H. N. Jang, K. Y. Baek, H. G. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9841–9850.
- [39] A. Ezzedine, Z. Chen, K. S. Schanze, N. M. Khashab, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12903–12913.
- [40] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. Margrave, V. Khabashesku, E. Barrera, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1107–1113.
- [41] X. F. Yi, A. K. Mishra, N. H. Kim, B. C. Ku, J. H. Lee, *Compos. Part A* **2013**, *49*, 58–67.
- [42] L. J. Cui, Y. B. Wang, W. J. Xiu, W. Y. Wang, L. H. Xu, X. B. Xu, Y. Meng, L. Y. Li, J. Gao, L. T. Chen, H. Z. Geng, *Mater. Des.* **2003**, *49*, 279–284.
- [43] S. Wang, Z. Y. Liang, T. Liu, B. Wang, C. Zhang, Z. Wang, T. Liang, B. Liu, C. Wang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1551–1557.
- [44] J. H. Lee, K. Y. Rhee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 275–280.
- [45] J. H. Lee, K. Y. Rhee, S. Park, *Compos. Part A* **2011**, *42*, 478–483.
- [46] D. K. Rathore, R. K. Prusty, B. C. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *44*, 5893–5899.
- [47] Y. J. Wan, L. C. Tang, L. X. Gong, D. Yan, Y. B. Li, L. B. Wu, J. X. Jiang, G. Q. Lai, *Carbon* **2014**, *69*, 467–480.
- [48] K. Liu, S. Chen, Y. Luo, D. Jia, H. Gao, G. Hu, L. Liu, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *88*, 84–91.
- [49] T. Jiang, T. Kuila, N. H. Kim, B. C. Ku, J. H. Lee, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *79*, 115–125.
- [50] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai, L. Schlagenhaut, F. A. Nüesch, B. T. T. Chu, *Carbon* **2012**, *50*, 5380–5386.
- [51] S. Y. Yang, W. N. Lin, Y. L. Huang, H. W. Tien, J. Y. Wang, C. C. M. Ma, S. M. Li, Y. S. Wang, *Carbon* **2011**, *49*, 793–803.
- [52] W. Li, A. Dichiaro, J. Bai, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *74*, 221–227.
- [53] G. A. J. Amarunga, E. Kymakis, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 084302.
- [54] C. Li, E. Thostenson, T. W. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 223114.
- [55] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* **2003**, *44*, 5893–5899.
- [56] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Polymer* **1999**, *40*, 5967–5971.
- [57] Y. Li, H. Zhang, H. Porwal, Z. Huang, E. Bilotti, T. Peijs, *Compos. Part A* **2017**, *95*, 229–236.
- [58] J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, *Carbon* **2009**, *47*, 922–925.
- [59] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, J. K. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5480–5487.
- [60] J. Gu, C. Liang, X. Zhao, B. Gan, H. Qiu, Y. Guo, X. Yang, Q. Zhang, D. Y. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *139*, 83–89.
- [61] Y. Jiang, R. Sun, H. B. Zhang, P. Min, D. Yang, Z. Z. Yu, *Compos. Part A* **2017**, *94*, 104–112.
- [62] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 2309–2316.
- [63] A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1285–1288.
- [64] M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1186–1191.
- [65] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 922–928.
- [66] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, H. G. Yoon, *Carbon* **2005**, *43*, 23–30.
- [67] A. Yu, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 133102–133105.
- [68] B. Kim, J. Lee, I. Yu, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6724–6728.
- [69] S. Barrau, P. Demont, C. Maraval, A. Bernes, C. Lacabanne, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 390–394.
- [70] J. M. Brown, D. P. Anderson, R. S. Justice, K. Lafdi, M. Belfor, K. L. Strong, D. W. Schaefer, *Polymer* **2005**, *46*, 10854–10865.
- [71] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3207–3215.
- [72] F. Du, C. Guthy, T. Kashiwagi, J. E. Fischer, K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, *44*, 1513–1519.
- [73] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5187–5194.
- [74] L. Liu, S. Matissine, Y. B. Gan, L. F. Chen, L. B. Kong, K. N. Rozanov, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 94106–94113.
- [75] S. M. Yuen, C. C. M. Ma, H. H. Wu, H. C. Kuan, W. J. Chen, S. H. Liao, C. W. Hsu, H. L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *103*, 1272–1278.
- [76] S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes, *Carbon* **2003**, *41*, 797–809.
- [77] M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, F. H. Gojny, K. Schulte, *Mech. Compos. Mater.* **2006**, *42*, 395–406.
- [78] Y. S. Song, J. R. Youn, *Carbon* **2005**, *43*, 1378–1385.
- [79] J. Sumfleth, K. Prehn, S. Wedekind, K. A. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 173–180.
- [80] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1644–1648.
- [81] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, J. K. Kim, *Compos. Part A* **2008**, *39*, 1876–1883.
- [82] S. Boukheir, A. Len, J. Fuzi, V. Kenderes, M. E. Achour, N. Eber, L. C. Costa, A. Oueriagli, A. Outzourhit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 44514–44521.
- [83] J. Ervina, M. Mariatti, S. Hamdan, *Eur. Polym. J.* **2017**, *74*, 2513–2533.
- [84] Z. A. Galeb, M. Mariatti, Z. M. Ariff, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 685–695.
- [85] Q. Meng, H. Wu, Z. Zhao, S. Araby, S. Lu, J. MA, *Compos Part A* **2017**, *92*, 42–50.
- [86] Z. Han, A. Fina, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 914–944.
- [87] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *61*, 914–944.

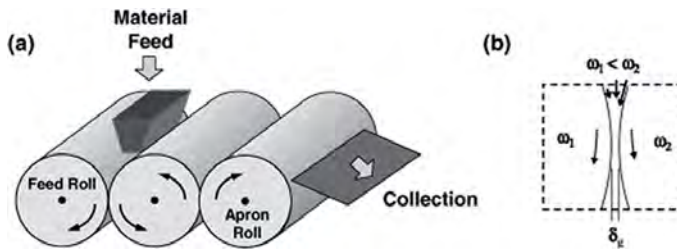
- [88] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2767–2779.
- [89] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J. M. Ortiz de Zarate, M. Essalhi, M. A. Lopez-Manchado, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 610–616.
- [90] C. C. Teng, C. C. M. Ma, C. H. Lu, S. Y. Yang, S. H. Lee, M. C. Hsiao, M. Y. Yen, K. C. Chiou, T. M. Lee, *Carbon* **2011**, *49*, 5107–5116.
- [91] S. M. Song, K. H. Park, B. H. Kim, Y. W. Choi, G. H. Jun, D. J. Lee, B. S. Kong, K. W. Paik, S. Jeon, S. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 732–737.
- [92] Y. Wang, H. F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C. M. Wang, Y. Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12731–12738.
- [93] S. Zhao, H. Chang, S. Chen, J. Cui, Y. Yan, *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 300–312.
- [94] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J. K. Kim, *Carbon* **2016**, *108*, 412–422.
- [95] Y. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y. B. He, J. K. Kim, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3585–3593.
- [96] T. Ji, Y. Feng, M. Qin, W. Feng, *Compos. Part A* **2016**, *91*, 351–369.
- [97] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *103*, 892–900.
- [98] J. Gu, X. Yang, Z. Lv, N. Li, C. Liang, Q. Zhang, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2016**, *103*, 892–900.
- [99] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20621–20628.
- [100] G. B. Olowojoba, S. Kopsidas, S. Eslava, E. S. Gutierrez, A. J. Kinloch, C. Mattevi, V. G. Rocha, A. C. Taylor, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 7323–7344.
- [101] G. Gu, C. Liang, X. Zhao, B. Gan, H. Qiu, Y. Guo, X. Yang, Q. Zhang, D. Y. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *139*, 83–89.
- [102] Y. Jiang, R. Sun, H. B. Zhang, P. Min, D. Yang, Z. Z. Yu, *Compos. Part A* **2017**, *94*, 104–112.
- [103] T. Huang, X. Zeng, Y. Yao, R. Sun, F. Meng, J. Xu, C. Wong, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23355–23362.
- [104] J. Jiang, F. Liu, K. Zhuang, D. Chen, G. Chen, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 40761–40766.
- [105] R. Metz, L. Diaz, R. Aznar, L. Alvarez, V. Flaud, S. Ananthakumar, J. L. Bantignies, *Exp. Heat Transfer* **2017**, *30*, 66–76.
- [106] T. Luo, J. R. Lloyd, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2495–2502.
- [107] M. Wang, N. Hu, L. Zhou, C. Yan, *Carbon* **2015**, *85*, 414–421.
- [108] S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson, *Carbon* **2008**, *46*, 806–817.
- [109] M. T. Hung, O. H. Choi, Y. S. Ju, H. T. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 023117.
- [110] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4740–4744.
- [111] H. Im, J. Kim, *Carbon* **2012**, *50*, 5429–5440.
- [112] S. Sihn, S. Ganguli, A. K. Roy, L. Qu, L. Dai, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 658–665.
- [113] W. Lin, K. S. Moon, C. P. Wong, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2421–2424.
- [114] A. M. Marconnet, N. Yamamoto, M. A. Panzer, B. L. Wardle, K. E. Goodson, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4818–4825.
- [115] T. Ji, Y. Feng, M. Qin, W. Fen, *Compos. Part A* **2016**, *91*, 351–369.

Received: October 16, 2017

Accepted: January 2, 2018

Published online on ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■

PERSONAL ACCOUNT



*M. Martin-Gallego, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado**

1 – 13

Epoxy Nanocomposites filled with Carbon Nanoparticles



Main structural features of graphene materials controlling the transport properties of epoxy resin-based composites

R. Sánchez-Hidalgo^{a,b}, V. Yuste-Sanchez^b, R. Verdejo^b, C. Blanco^a, M.A. Lopez-Manchado^{b,*}, R. Menéndez^a

^a Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene
Epoxy
Transport properties
Polymer nanocomposites

ABSTRACT

Graphene materials (GMs) are deeply studied as nanoreinforcements of polymer matrices, especially for epoxy matrices. Here, we analyze the effect of GMs on the transport properties of a poly(bisphenol A-co-epi-chlorohydrin) resin. In particular, we focus on the effect of the morphology, chemical composition and structure of different GMs obtained by varying the reduction temperature of the thermal/exfoliation treatment of graphite oxide synthesized by a modified Hummers method. The dispersion degree of the GMs was studied by microscopy techniques, showing a strong dependence on the specific surface area and chemical composition of the graphene material. The transport properties imposed different requirements on GMs. The thermal conductivity benefited from a high aromatic restoration. Meanwhile, the electrical conductivity required the right balance of filler/matrix interaction and aromatic restoration.

1. Introduction

The intrinsic properties of epoxy resins, such as strong adhesion, mechanical behavior and chemical resistance, make them suitable for a wide spectrum of applications in diverse areas such as adhesives, paints and coatings, aerospace and electrical systems [1]. Nonetheless, different carbonaceous materials, such as carbon nanotubes [2], and fullerenes [3], have been incorporated in order to improve the mechanical or transport properties of epoxy resins. Graphene is a 2D material with a one-atom thick planar sheet of sp² bonded carbon atoms in a hexagonal lattice with excellent properties like Young's modulus (1 TPa) [4], high electrical (6000 S cm⁻¹) and thermal conductivity (5000 W m⁻¹ K⁻¹) [5] and a good fracture toughness performance [6]. Therefore, it is not only expected to improve the mechanical performance of epoxy resins but also to bring new properties like enhanced electrical and thermal conductivities [7,8].

In recent years, several studies have been reported regarding the properties of epoxy resin based composites filled with different graphene materials (GMs), e.g. graphene oxide [9,10], reduced graphene oxide [11], graphene nanoplatelets [12,13] or thermally reduced graphene oxide [8,14]. Although a detailed review can be found about the effect of sheet size focusing on their mechanical properties [15], to our knowledge, there are no detailed studies concerning the effect of the structure or morphology of the different GMs on the transport

properties of the resin composite.

Our research group has developed a production method that enables the control of different GM characteristics, such as specific surface area, oxygen content and lateral size, by tuning the exfoliation/reduction temperatures of the graphite oxide and the parent graphite used [16–18]. In the present study, four graphene materials were selected to evaluate the role of their structure, morphology and chemical composition on the transport properties of epoxy-graphene resin composites.

Thus, the objectives of this study are: (i) a deep characterization of the graphene materials obtained by the methodology developed by our research group (ii) to study the dispersion behavior of the different graphene materials (GMs) in the epoxy resin; (iii) to evaluate the transport properties of the composites reinforced with the different GMs as a function of their chemical and structural composition and the degree of dispersion of graphene.

2. Experimental

2.1. Preparation of graphite oxide (GrO) and thermally reduced graphene oxides (TRGOs)

GrO was prepared from synthetic graphite (Sigma Aldrich < 20 μm Ref. 282863) using a modified Hummers' method [19]. Briefly, concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g)

* Corresponding author.

E-mail address: lmanchado@ictp.csic.es (M.A. Lopez-Manchado).

and NaNO_3 (7.5 g). Subsequently, KMnO_4 (45 g) was slowly added in small quantities to keep the reaction temperature below 20°C . The solution was heated to 35°C and stirred for 3 h. Finally, 3% H_2O_2 (1.5 L) was slowly added to the reactor. The reaction mixture was stirred for 30 min and, subsequently, centrifuged (4000 rpm for 10 min) and the supernatant was decanted away. Then, the remaining solid material was washed with 500 mL of deionized water and centrifuged again. This process was repeated until neutral pH. The bulk resulting product was vacuum dried and then ground to obtain graphite oxide powder (GrO) [19].

Thermally reduced graphene oxides (TRGOs) were obtained at different temperatures. Initially, graphite oxide (GrO) was subjected to a flash pyrolysis exfoliation at 300°C (TRGO-300) in a vertical tube furnace under a N_2 atmosphere (100 mL min^{-1}) [16]. The obtained TRGO-300 was immediately collected after the exfoliation process and natural cooled to room temperature under N_2 atmosphere. The resultant exfoliated sample was submitted to a thermal treatment at 1000°C (TRGO-1000) in a horizontal tubular furnace under a N_2 atmosphere (100 mL min^{-1}) and with a heating rate of 5°C min^{-1} up to the selected final temperature. This temperature was maintained for 1 h. The treatment at 2000°C was performed in a graphitization furnace (Pyrox VI 150/125) under an Ar atmosphere (3 L min^{-1}) at a heating rate of 5°C min^{-1} up to 800°C and, then, at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ up to 2000°C . This temperature was maintained for 1 h [19]. Both, TRGO-1000 and TRGO-2000 were natural cooled to room temperature inside the furnace under their respective inert atmospheres. The obtained samples were labeled as TRGO-300, TRGO-1000 and TRGO-2000, respectively.

2.2. Preparation of resin-based composites

Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin) resin (405493) and diethylenetriamine curing agent (D93856) were purchased from Sigma-Aldrich. The TRGOs were dispersed in the epoxy resin using a three-roll calender (EXAKT 80E). Different TRGO contents were studied: 0.25, 0.5, 1, 2, 3 and 4 wt.%, which corresponds to 0.13, 0.26, 0.52, 1.04, 1.56 and 2.06 vol.% respectively, calculated using a density value of $\text{GM of } 1.92\text{ g/cm}^3$. In order to obtain a good dispersion of the TRGOs in the epoxy matrix, a method based in three cycles was used. The parameters of this method (roller gap, velocity and time) are summarized in Table 1. The liquid formulations containing GMs and epoxy resin were mixed immediately after the calender mixing process with the curing agent in a mixing ratio (epoxy: hardener) of 100:12.

The mixture was degassed for 10 min at room temperature in a vacuum chamber and then poured into silicone molds for its thermal and electrical characterization. The samples were cured in an oven at 70°C for 60 min and then, post-cured at 140°C for 90 min.

2.3. Characterization

X-ray diffractograms of the graphene materials were recorded in a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency used was the $\text{K}_{\alpha 1}$ line from Cu ($1.5406\text{ \AA}$), with a power supply 40 kV and 40 mA. All the XRD patterns were obtained at steps of 0.01 and intervals of 6 s per step. The crystallite size along the c-axis (L_c), and the crystallite size along a-axis (L_a) were obtained by fitting respectively the (0 0 2) and (1 0 0) reflections of XRD patterns using the Scherrer equation [20]. A pseudo-Voigt function was used in order to obtain the best fit of (1 0 0)

Table 1
Calender dispersion protocol.

	Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Velocity (rpm)	Time (min)
Cycle 1	100	50	150	10
Cycle 2	50	25	200	10
Cycle 3	25	5	250	30

reflection of the XRD patterns. The number of graphene layers was estimated from $(L_c/d_{002}) + 1$ [21].

The oxygen content of the samples was determined in a LECO-TF-900 furnace coupled to a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analysis was performed using 1 mg of ground sample. The results were calculated from an average of the values of three batches with an experimental error $< 3\%$ of the absolute value.

XPS analysis of graphene materials were carried out on a SPECS system operating under 107 Pa connected to a MgK α X-ray source (100 W). All the spectra were energy calibrated by assigning 284.5 eV to the C1s binding energy of the ‘graphitic’ peak. In order to evaluate the functional groups present in the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted using pseudo-Voigt functions having 80% Gaussian and 20% Lorentzian character [22]. The binding energy profiles were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp^2 – hybridized carbon (284.5 eV), damaged structures or Csp^3 – hybridized carbons (285 eV), C–OH groups (285.7 eV), C–O–C functional groups (287 eV), C=O groups (287.5 eV), C(O)OH groups (288.7 eV) and π - π^* transition (290 eV) [23,24].

Raman spectra were recorded from 750 to 3500 cm^{-1} on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Renishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser. To ensure the consistency of the results, at least five measurements were carried out for each sample. All spectra were corrected using the Si band at 520 cm^{-1} . The resulting Raman spectra were evaluated with a fitting method using two Gaussian functions and three pseudo-Voigt profiles in the first-order region from 800 cm^{-1} to 2000 cm^{-1} . The Raman spectra were normalized and then the baseline of the spectrum was subtracted using Shirley correction before fitting.

The specific surface area was calculated from the N_2 adsorption isotherms at 77 K using the BET equation. The analysis was carried out in ASAP 2020 Micromeritics equipment using over 100 mg of sample for each test. Samples were degassed at 300°C for 3 h under vacuum prior to the test. The error of the experiment data found was less of 8% in all cases.

The dispersion of the different graphene materials into the epoxy matrix (uncured) was studied by optical microscopy with a NIKON DS-Fi2 microscope. On the other hand both, the structure of graphene materials and their dispersion in the cured samples, were studied using TEM JEOL 2000 EX-II instrument operating at 160 keV.

The thermal conductivity of uncured resin dispersions was studied with KD2-Pro thermal analyzer at 25°C . The error of the experiment data was found to be less than 1% in all cases. The thermal diffusivity (α) of cured samples was measured on a laser flash thermal analyzer (NETZSCH-LFA 447 Microflash, Germany). The analyzed samples were square-shaped with dimensions $10 \times 10 \times 2\text{ mm}$.

Electrical conductivity of the cured composites was determined on an ALPHA high-resolution dielectric analyzer (Novocontrol Technologies GmbH) with voltage amplitudes of 1 V ac and 0 V dc over a frequency range of 10^{-1} – 10^7 Hz at room temperature. Five cylindrical samples, 20 mm diameter and $\sim 1.5\text{ mm}$ thickness, were measured between two parallel gold-plated electrodes.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the graphene materials

The main features of the different graphene materials were investigated prior to the preparation of the composites. The flash pyrolysis exfoliation of GrO at 300°C causes a reduction of the oxygen content from 49.3 to 30.8 wt.% obtaining a partially reduced graphene oxide (TRGO-300). Beyond 1000°C , the oxygen content decreases drastically (1 wt.%) and it practically disappears in the case of the graphene obtained at 2000°C (0.2 wt.%) (Table 2). The type of oxygen functionalities present in the graphene materials was studied by XPS. Fig. S1 presents the C_{1s} core level spectra of the different samples,

Table 2

Oxygen content determined by elemental analysis and fitted results of C1s core level XPS spectra.

Sample	O ^a (wt.%)	Csp ² (%)	Csp ³ (%)	C–OH (%)	C–O–C (%)	>C=O (%)	COOH (%)	π - π^*
GrO	49.3	6.0 ± 1.3	35.8 ± 5.0	6.1 ± 1.2	27.7 ± 2.3	11.5 ± 5.9	13.0 ± 3.6	0.0
TRGO-300	30.8	43.3 ± 2.2	24.5 ± 1.0	10.3 ± 1.7	11.6 ± 0.7	3.9 ± 0.8	6.4 ± 0.2	0.0
TRGO-1000	1.0	67.8 ± 0.3	15.1 ± 0.3	11.7 ± 1.2	0.0	4.2 ± 0.2	0.0	1.2 ± 0.1
TRGO-2000	0.2	82.7 ± 1.3	10.1 ± 0.3	5.9 ± 1.3	0.0	0.0	0.0	1.3 ± 0.2

^a Determined by elemental analysis.

which is in all cases an asymmetric band that can be fitted by seven components. Table 2 shows the percentage of the different species.

The C1s core-level spectrum of GrO shows a bimodal distribution. Most of the carbon atoms present sp³ hybridization due to the covalent bonds with oxygen atoms formed during the highly oxidative Hummers reaction. Most of the oxygen groups in this sample have been assigned to epoxy, carbonyl and carboxylic groups in agreement with results previously reported [24–26]. TRGO-300 shows an increase in the carbon sp² content as a result of the removal of the most labile oxygenated groups such as carboxylic, epoxy and carbonyl groups [27–29]. At higher annealing temperatures (1000 °C), the epoxy and carboxylic groups were entirely removed, being the remaining oxygen mainly in the form of hydroxyl groups [19,23]. As a consequence of the aromatic restoration, a weak band appears around 290.5 eV which is assigned to π - π^* transition. Meanwhile, the asymmetric band of the core-level C1s of the TRGO-2000 can be fitted to only four bands: a very intense one corresponding to aromatic carbon (sp²) and the other three less intense, corresponding to the carbon with sp³ hybridization, hydroxyl groups and π - π^* transition, respectively [19,23].

The XRD patterns also show significant differences between the samples. GrO shows an XRD pattern with the characteristic strong and sharp signal at $2\theta = 10^\circ$ [19]. Thermal exfoliation/reduction of GrO produces aggregated and randomly packed layers with a broad and low intensity diffracted signal centered at 23 – 26° (Fig. S2). The broadening of the peak in TRGO-300, could be due to the abrupt process of flash pyrolysis exfoliation favoring the removal of water molecules and more labile oxygen groups such as carboxylic groups. Compared to other diffractograms reported in the literature for this reduction temperature [29], no significant peaks were found at 10 – 15° due to an effective exfoliation/reduction process. As a consequence of this thermal exfoliation/reduction, the interlaminar distance d_{002} decreases from 0.852 nm, in the case of GrO, to 0.371 nm. The L_c value found for TRGO-300 is significant lower compared to GrO, which indicates the decrease in the periodicity in the c-axis as a result of the thermal exfoliation treatment. Furthermore, there is a drastic decrease of the number of layers, estimated from L_c , after the exfoliation process, resulting in ~ 4 layers for TRGO-300.

When increasing the temperature of the thermal treatment up to 1000 °C, an interlaminar distance of 0.360 nm was calculated from the peak centered at 24° . In this case the broad peak was ascribed to the presence of hybrid structures with sp² and sp³ hybridization [29].

The peak in TRGO-2000 is more intense and sharper due to a significant increase of the crystalline quality as a result of the higher temperature of the treatment. The reflection (0 0 2), centered at 26° , corresponds to the interlaminar distance of 0.341 nm, close to that of pristine graphite [30]. The sharp peak reveals the presence of large graphitic domains with a large crystallite size in the c-axis (6.10 nm) and crystallite size in the a-axis (11.56 nm) (Table 3). Hence, a significant restoration of aromatic domains was achieved with this high annealing treatment corroborating the XPS results.

As the aromatic network is restored, morphological changes occur in the structure causing low sheet roughness, as observed by TEM (Fig. 1). Thus, the morphological changes achieved in the graphene sheets cause the stacking of the layers, increasing the estimated number of layers to 19. Therefore, the used protocol, i.e. flash pyrolysis

Table 3

BET surface area and XRD data of the graphene materials.

Samples	S_{BET} (m ² /g)	XRD			
		d_{002} (nm) ^a	L_c (nm) ^b	n^c	L_a (nm) ^d
GrO	45	0.852	9.60	12	26.20
TRGO-300	251	0.371	1.18	4	7.31
TRGO-1000	467	0.360	1.39	5	8.43
TRGO-2000	161	0.341	6.10	19	11.56

^a Interlaminar distance.^b Crystallite size in the c-axis.^c Number of layers estimated by XRD from $(L_c/d_{002}) + 1$.^d Crystallite size in the a-axis calculated from (1 0 0) reflection.

exfoliation and subsequent thermal reduction, produces more exfoliated graphene materials with fewer number of layers compared to other GMs obtained in previous studies [19].

Raman spectroscopy reflects the significant structural changes occurred during the annealing treatment. The first order Raman spectra of graphene materials shows a characteristic G band, around 1580 cm^{-1} , which is due to the vibration of the aromatic domains in the basal plane assigned to the zone center phonons of E_g symmetry. The peak at 1360 cm^{-1} (D-peak) is attributed to phonon A_{1g} symmetry [31]; while the peak around 1615 cm^{-1} (D'-peak) is ascribed to the disorder produced by crystal defects, such as atomic vacancies (Fig. 2) [32]. Moreover, two additional peaks were introduced to the fitting of these first-order Raman spectra; the I-peak, at around 1200 cm^{-1} , related to disordered graphitic lattice by sp²-sp³ bonds at the edges of network [33], and the D''-peak, at 1500 cm^{-1} , related to the amorphous lattices in carbon materials [34].

The intensity ratio of D and G bands provides information on the crystallinity of the materials and the disorder in the basal-plane [35]. GrO spectrum exhibits a broad and prominent D band, mainly due to the presence of large amounts of oxygenated functional groups and atomic vacancies ($I_D/I_G = 1.12$). The I_D/I_G ratio increases with the annealing temperature to reach a maximum with TRGO-1000 ($I_D/I_G = 1.48$). Even though at this temperature, most of the oxygenated groups (mainly epoxy ones) have been removed the high value measured could be explained considering the small average size of the restored aromatic domains in the basal plane [19]. Moreover, a significant decrease of D''-peak was observed (Table 4), corroborating the partial aromatic restoration in the basal plane. Beyond this temperature, as in the case of TRGO-2000, the aromatic domain is significantly restored and, hence, the I_D/I_G ratio decreases to 0.18, which is close to pristine graphite values [35]. Additionally, the almost disappearance of the I and the significant decrease of D'' and D' peaks is in agreement with the reduction of edge defects and atomic vacancies as a consequence of the high temperature of the thermal treatment.

The morphological and structural changes of the graphene materials previous discussed (Fig. 1) were also revealed by the BET results (Table 3). These values vary from $45\text{ m}^2/\text{g}$ for GrO to a maximum of $467\text{ m}^2/\text{g}$ for TRGO-1000, due to the abrupt expansion of the graphite oxide layers caused by the removal of occluded water and the more labile oxygen groups.

As discussed above, the reduction treatment at higher temperatures

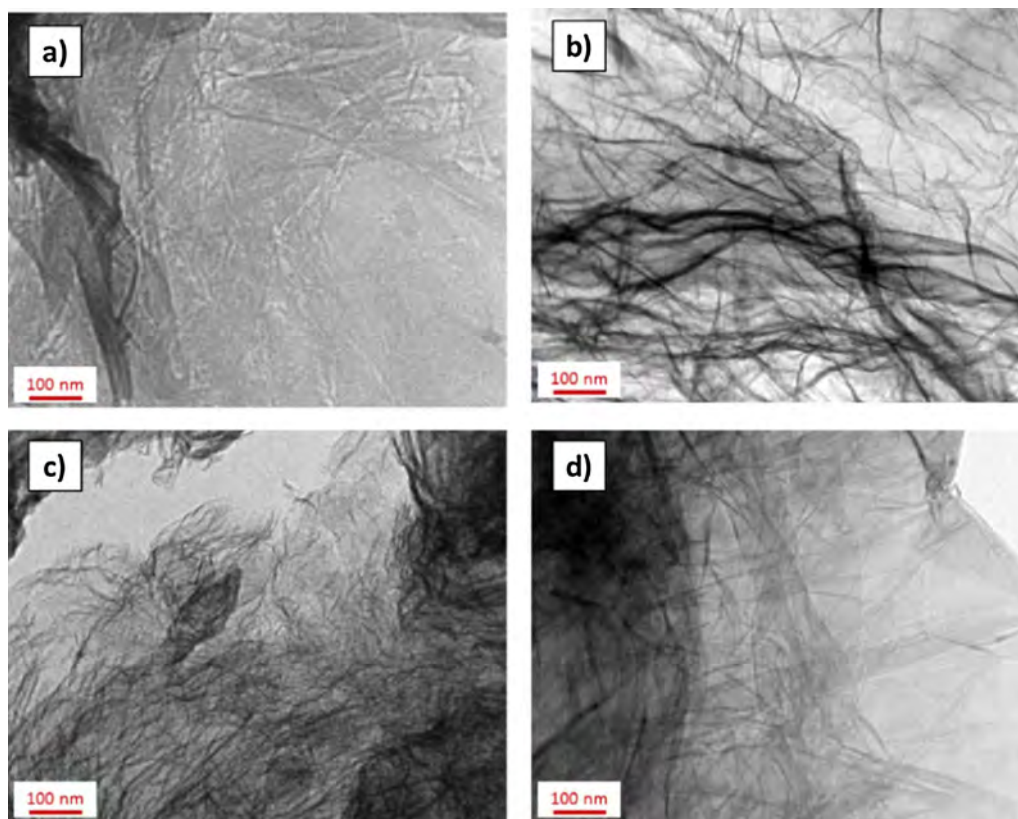


Fig. 1. TEM images of (a) GrO, (b) TRGO-300, (c) TRGO-1000 and (d) TRGO-2000.

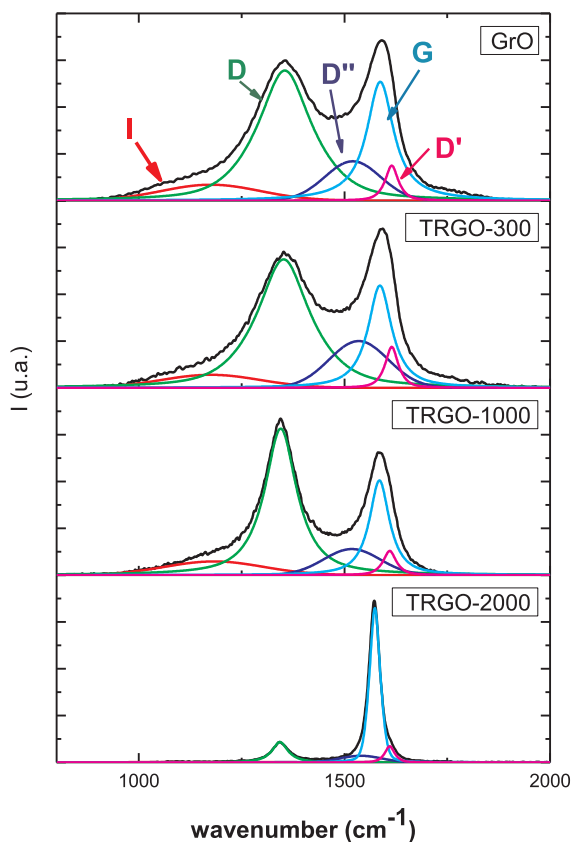


Fig. 2. Raman spectra of GrO and TRGOs.

Table 4
Intensity ratios of characteristics peaks after deconvolution of Raman spectra.

Samples	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	$I_{D''}/I_G$	$I_{D'}/I_D$
GrO	1.12 ± 0.03	0.13 ± 0.01	0.37 ± 0.03	0.26 ± 0.03
TRGO-300	1.21 ± 0.04	0.11 ± 0.02	0.38 ± 0.09	0.34 ± 0.03
TRGO-1000	1.48 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.23 ± 0.06	0.25 ± 0.01
TRGO-2000	0.18 ± 0.08	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.03

results in tightly packed material (TRGO-2000) due to the large aromatic domain restoration (Table 2). This fact favours the re-stacking of the material by π - π^* interactions, thus explains the increase of L_c value and a decrease in the BET specific surface area (Table 3). Due to these morphological changes, a lower roughness of the layers compared to the other TRGOs was observed by TEM (Fig. 1d).

These four graphene materials with notable morphological, chemical and structural differences were further used as reinforcement in epoxy resin to evaluate not only their dispersion in the polymer matrix but also their transport features.

3.2. The effect of GMs morphology on their dispersability into the epoxy resin matrix

Prior to the study of the transport properties of graphene filled epoxy composites, the dispersion of GrO and the TRGOs into the uncured epoxy resin was investigated by optical microscopy. The micrographs show a homogeneous dispersion of the graphene materials in the resin (Fig. 3), with significant differences among them.

While the different behavior in the dispersion could be explained based on the BET specific surface areas and the oxygen content, it appears that the dominant factor is the BET surface area. It would be expected that both GrO and TRGO-300, with a high oxygen content, i.e. more polar, would readily dispersed in the epoxy resin, also polar.

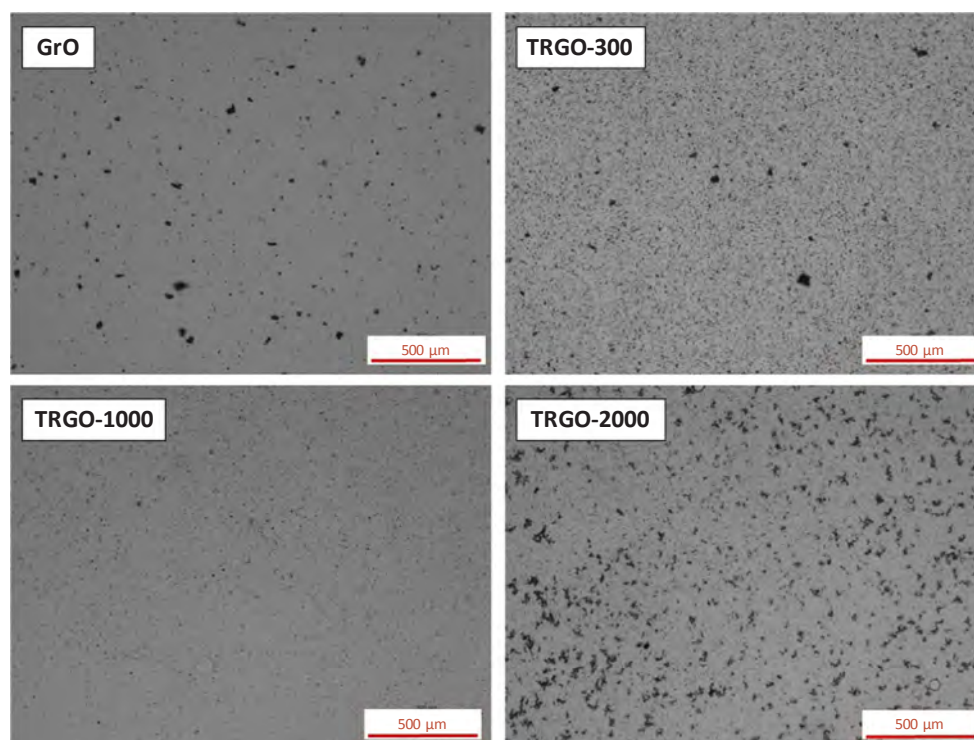


Fig. 3. Neat resin dispersion with 0.13 vol.% of GMs.

However, both materials show the presence of agglomerates, being smaller in the case of TRGO-300 due to the larger BET surface area compared to GrO. The formation of large agglomerates of graphene oxides has previously been observed [36] and has also been ascribed to the weak interactions between matrix and particle. Comparing the dispersion behavior of the different TRGOs, the most homogeneous dispersion in the resin corresponds to TRGO-1000, followed by TRGO-300 and, then TRGO-2000, which is directly related to their BET surface area (467, 251, and 161 m²/g, respectively). This dispersion trend with respect to the specific surface area is maintained with the concentration of the GMs, but we observed an increase of the size of the aggregates (Fig. S4).

Therefore, BET surface area is the key factor on the dispersion degree of TRGOs since it can allow the intercalation of the epoxy resin chain between the layers, preventing the formation of agglomerates.

The dispersion after curing was studied by TEM (Fig. 4). The curing protocol does not seem to alter the dispersion degree observed by optical microscopy. Again, the best dispersion is achieved for TRGO-1000 and the most prominent aggregates are observed in GrO and TRGO-2000.

3.3. Electrical conductivity of the composites

Impedance spectroscopy, as a function of frequency, of the obtained composites was also studied and the conductivity calculated from the modulus of the complex impedance and the sample geometry. The dielectric properties of the GMs/epoxy composites at different loading nanofiller contents are represented in Fig. 5. The conductivity spectra present the typical behaviour of two-phase systems: below a concentration, the AC conductivity is linearly dependant with the frequency, and, above it, the conductivity presents a plateau up to a critical frequency, where the dispersion regime is again observed. This behaviour is commonly described by the percolation theory [37], which states the existence of a concentration, or percolation threshold, where the filler forms a conductive network. The critical frequency is ascribed to the dominant character of the capacitor admittance of the insulating matrix. In a composite, the AC conductivity is composed of two terms:

$$\sigma_{AC}^* = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (1)$$

where σ_{DC} is the direct current conductivity, A is a pre-exponential factor and s is an experimental parameter with values between 0 and 1 [38]. For insulating materials $s = 1$. Hence, from Eq. (1), the DC conductivity values can be obtained by extrapolating the broadband AC conductivity to 10⁻¹ Hz.

Fig. 6 shows DC conductivity for the composites studied as a function of nanofiller content. The dotted areas show the electrical percolation region for each type of GM. The electrical percolation is attained at lower loading fractions, 0.8 vol.% for TRGO-300 while TRGO-1000 at 1.6 vol.% forms the most effective filler network, resulting in high values of electrical conductivity. The lower percolation threshold of TRGO-300 compared to TRGO-1000 could be related to a good interaction between the TRGO-300 and the matrix that would eliminate micro-voids that hinder the formation of a conductive network [39,40]. Meanwhile, the high electrical conductivity of TRGO-1000 can be ascribed to a balanced combination of two critical parameters: a sufficient aromatic restoration of the basal plane (Table 2) and the large BET surface area (Table 3), which results in a good dispersion state. Such dispersion is considered to enable the electrical conduction via tunnelling between adjacent graphene material layers [41]. The GrO composites do not show significant changes in electrical conductivity, which indicates that the percolation threshold is not reached. The oxygen groups in the basal plane, the large aggregates and low BET surface area of GrO would hinder the electrical conductivity of the fillers and their interconnection.

It could have been expected that TRGO-2000, with the most aromatic restored lattice, would be the ideal GMs-filler, as observed in our own previous work [42]. This study showed that the electrical conductivity depended on the reduction temperature of the GMs, reaching its maximum with graphene material reduced at 2000 °C. This conflicting result could be due to the different epoxy matrices used for the studies and, hence, differences on the filler/matrix interaction and/or the different initial graphite source use for the oxidation. Therefore, to study the first option, we analyzed the possible interaction of the hardener and oxygen groups of the GMs. Hence, we reacted the

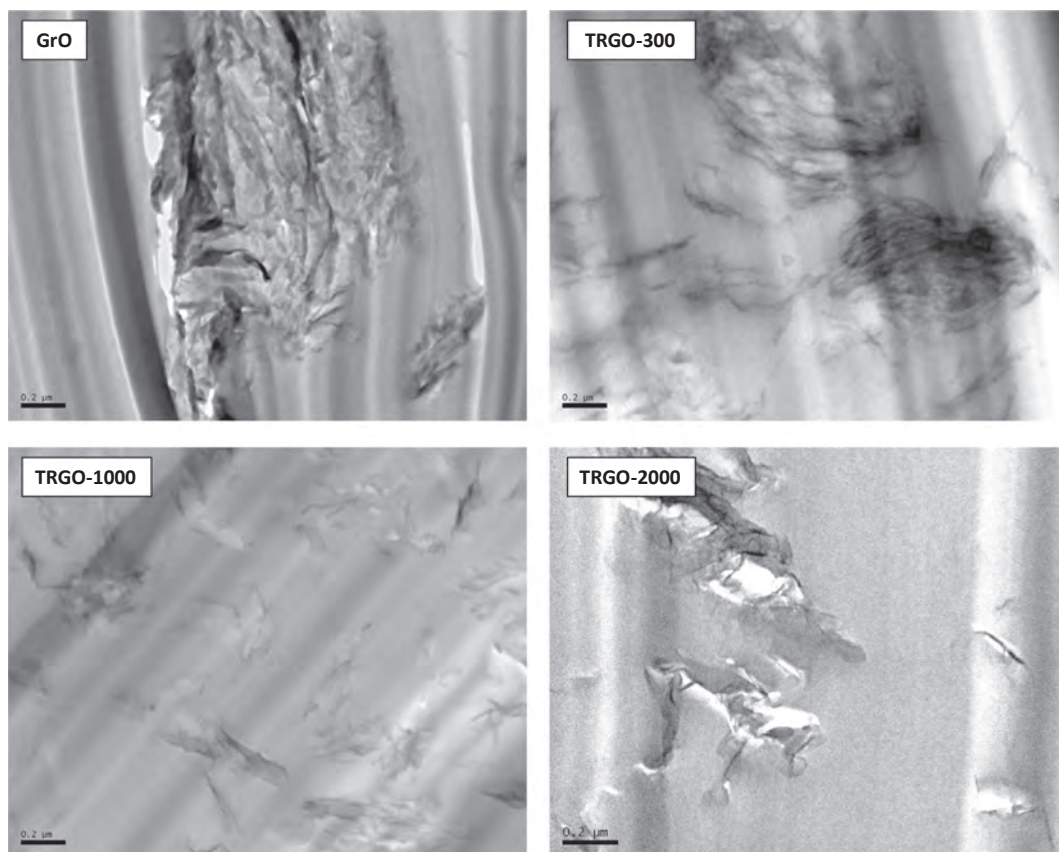


Fig. 4. Representative TEM images of the 2.06 vol.% GMs/epoxy composites showing the effect of chemical composition and BET surface area on the dispersion.

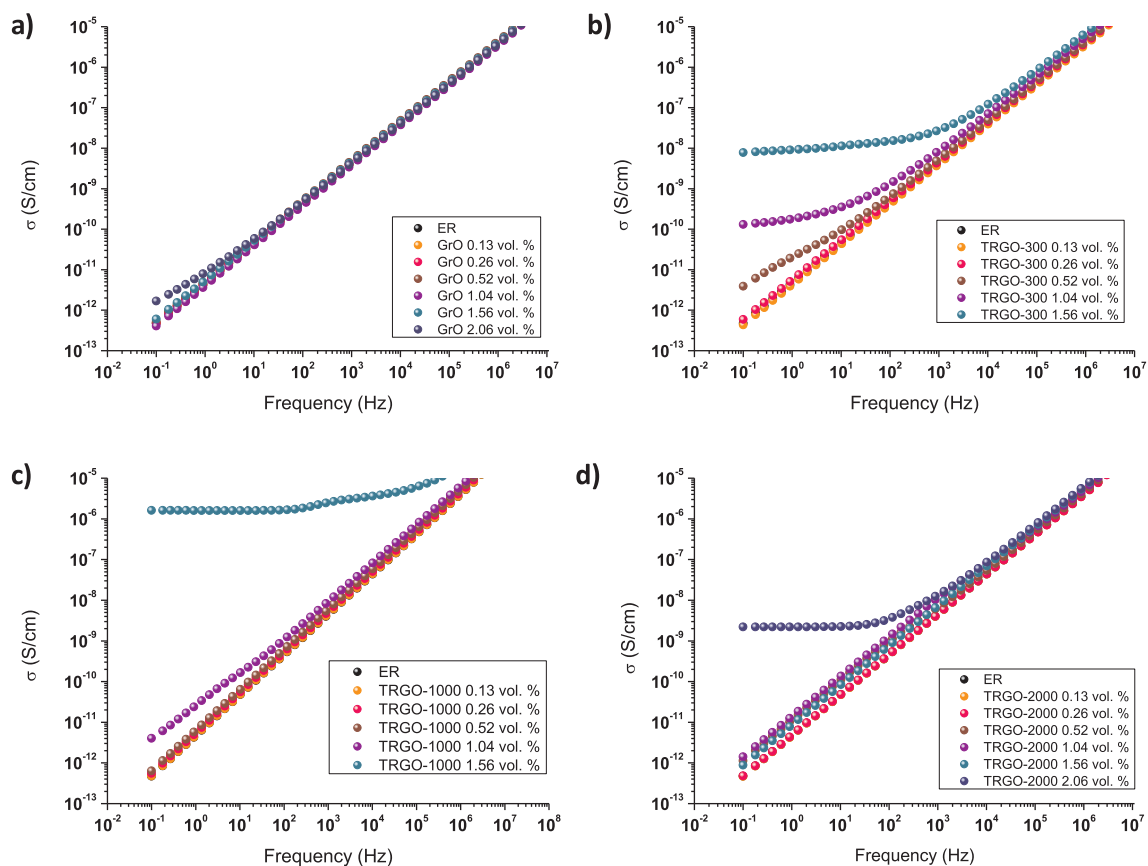


Fig. 5. AC electrical conductivity versus frequency of (a) GrO, (b) TRGO-300, (c) TRGO-1000 and (d) TRGO-2000 composites.

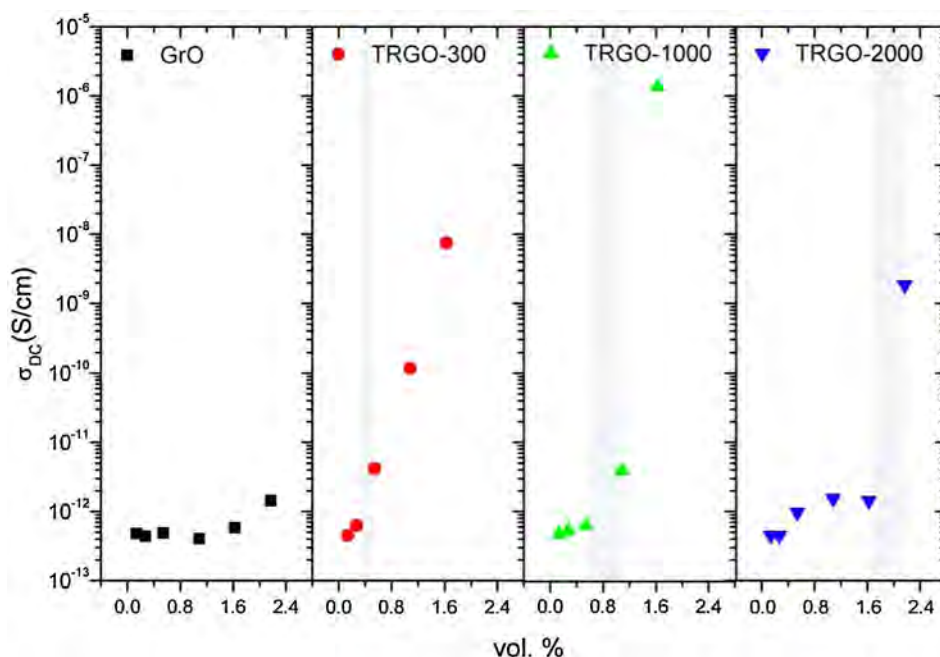


Fig. 6. DC electrical conductivity of the GMs/epoxy composites as a function of the filler content.

Table 5

Atomic percentage of C, O and N of the functionalized GMs.

Sample	C (%)	O (%)	N (%)
FGrO	76.0	19.3	4.7
FTRGO-300	82.4	14.4	3.2
FTRGO-1000	94.9	4.5	0.6
FTRGO-2000	96.8	3.2	–

graphene materials with diethylenetriamine (DETA) in the same conditions as for the curing process. XPS measurements of the reacted materials revealed the formation of covalent bonds C–N in all cases except for TRGO-2000 (Table 5).

The possible reactions are epoxide ring opening and reduction of carbonyl groups [43,44] (Fig. 7). The large quantity of oxygen in GrO and TRGO-300 (in the form of epoxy and carbonyl groups in the basal planes) is susceptible to be attacked by the amine groups of hardener

agent. Although functionalization of the carbon nanofillers can reduce their intrinsic conductivity, it also results in a good dispersion state and, as already discussed, more electrical percolation pathways [39,40]. The oxygen groups of TRGO-1000 are mostly hydroxyl groups in the basal plane [23]. However, there are still enough remaining carbonyl groups susceptible to be attacked by the amine. Meanwhile, TRGO-2000 showed no formation of C–N bonds, due to the lack of oxygen groups amenable to amination. We are currently analyzing the possible interactions with the epoxy resin used on our previous work and the effect of the starting graphitic material to corroborate these assumptions.

Hence, the BET surface area and oxygen functionalization of GMs play a decisive role in the formation of the percolation network and, subsequently, in the electrical properties achieved on epoxy composites.

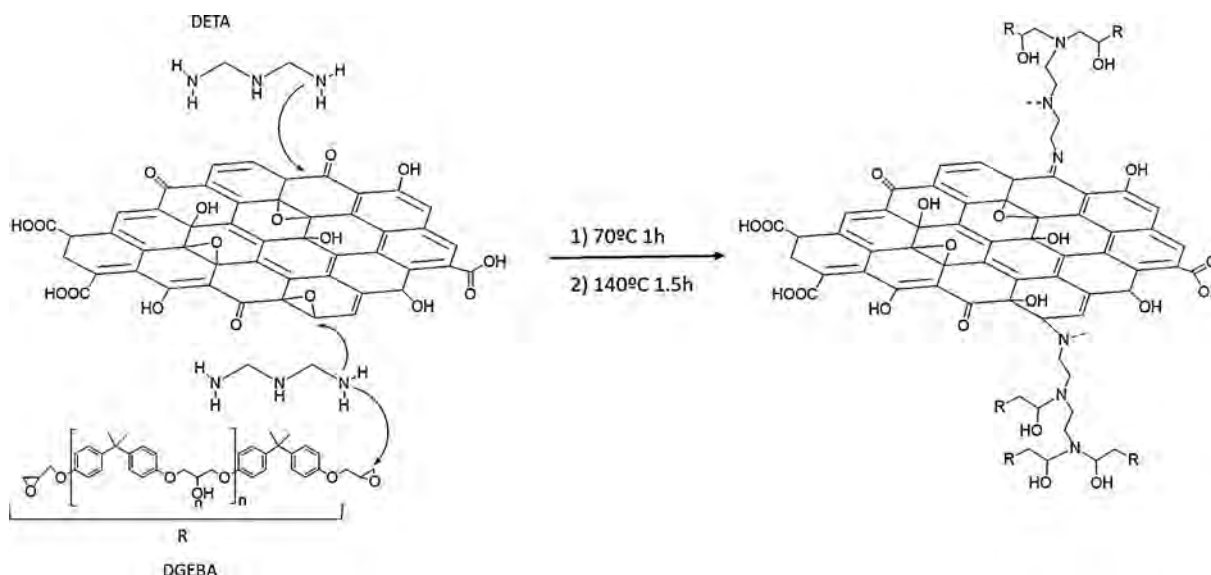


Fig. 7. Schematic representation of possible reaction of oxygen groups of GMs and DETA.

3.4. Thermal conductivity of the uncured nanofluids and diffusivity of the cured composites

The thermal conductivity of composites containing carbon fillers is known to depend on the interfaces between the fillers and matrix, the dispersion of the fillers, and the intrinsic thermal conductivity of the fillers [45]. Likewise, the thermal conductivity of films of graphene oxide reduced at different temperatures has also been reported to vary with the annealing temperature. Renteria et al. and Huang et al. showed an upward trend of the thermal conductivity with the reduction temperature, reporting in-plane conductivity values from about 14 to 61 W m⁻¹ K⁻¹ at room temperature for 300 °C and 1000 °C annealing temperatures, respectively [46], and 106 W m⁻¹ K⁻¹ and 826.0 W m⁻¹ K⁻¹ for 1200 °C and 2800 °C annealing temperatures, respectively [47]. The combination of these factors makes the development of high thermal conductivity polymer composites a challenging endeavor and limited studies can be found in the literature on the subject. Several studies on the thermal conductivity of GMs/epoxy composites have showed its dependency with the GM characteristics, such as size [48], waviness [49] and number of layers [50] and surface functionalization [51–53]. Here, we analyze the combined effect of several of those factors through the annealing temperature of thermally reduced graphene on uncured and cured samples.

Initially, the thermal conductivity of the uncured state was determined at room temperature since it is a key parameter that can affect the curing variables and, hence, the cross-link density and the final properties of the system. Previous studies of graphene nanofluids [54], formed by a stable suspension of the graphene nanoparticles in a base fluid host, have shown that the thermal conductivity follows a modified effective medium theory developed by Maxwell, which can be reduced to the ratio of the nanofluid thermal conductivity to the thermal conductivity of the base fluid [54]. Fig. 8 presents the relative thermal conductivity ($\lambda_{NF}/\lambda_{ER}$, where λ_{NF} is the thermal conductivity of the nanofluid and λ_{ER} is the thermal conductivity of the epoxy resin) and the thermal conductivity enhancement as a function of the loading fraction.

The thermal conductivity of the nanofluids presents a positive trend with both the loading fraction and the annealing temperature. This GrO does not significantly affect the effective thermal conductivity of the system, probably due to the presence of large quantities of oxygen groups in the basal plane. The presence of oxygen groups i.e., epoxy, hydroxyl, carbonyl and carboxylic, can act as scattering point for the phonons through the graphene layers. The reduction of the GrO improves the relative thermal conductivity of the nanofluids (Fig. 8b), up to 9%, 31% and 99% in TRGO-300, TRGO-1000 and TRGO-2000 at 2.06 vol.%, respectively. The improvements of the thermal conductivities for both TRGO-300 and TRGO-1000 are in good agreement with previously reported studies [55]. Meanwhile, the thermal

conductivity enhancement observed with TRGO-2000 is among the largest reported in the literature [54]. This dependency of the thermal conductivity with the annealing temperature is related to the resistance to heat flow at the interface, known as Kapitza resistance, which depends on the structural composition and morphology of the graphene materials. Hence, the best performance of the TRGO-2000 sample would be the result of its greater aromatic restoration, the absence of the oxygen groups and the presence of several layers. These characteristics would result in better vibration of the network, minimize coupling losses and improved the transport of phonons between layers [56].

Looking at the cured composite diffusivity, which is proportional to the thermal conductivity, we observed a similar trend with the loading fraction (Fig. 9). This almost linear dependency with the loading fraction has previously been reported in various polymer composites [57]. Meanwhile, the dependency with the GM annealing temperature presents a slightly different behavior to that of the uncured state. GrO, TRGO-300 and TRGO-1000 samples have similar diffusivity values, in the 0.12 to 0.17 mm²/s range. Meanwhile, TRGO-2000 again shows the best performance with diffusivity enhancements varying from 20 to 142%. As previously discussed, such different behavior could be related to the absence of the oxygen groups on the surface of the TRGO-2000. While the interaction of the hardener and oxygen groups at the GM/epoxy interfaces could lead to reducing the thermal resistance, the intrinsic thermal conductivity of the filler is decreased with functionalization [57]. The effect of filler functionalization on the thermal conductivity is still a subject of study but, according to the literature, it appears to be more detrimental with scarce studies reporting only marginal enhancement [57].

4. Conclusions

The transport properties are strongly influenced by the structural composition and morphology of graphene materials obtained by varying the temperature of the thermal exfoliation/reduction of graphite oxide. The dispersion was analyzed by microscopy techniques in both uncured and cured state. The GMs with high BET surface area show the best dispersion results. Thermal conductivity of composite presents a clear correlation with the structural and chemical composition of GMs, being optimum in case of TRGO-2000 due to high aromatic restoration and structural performance. On the contrary, the electrical properties are determined by the interaction between the GMs and the dispersion in the polymer. We demonstrated the possibility to modulate the thermal and electric properties by changing the quantity and type of graphene material. The ability to modulate chemical composition and structure of graphene materials and understand the interaction between filled and polymer matrix involved holds significant advantages for the transport application.

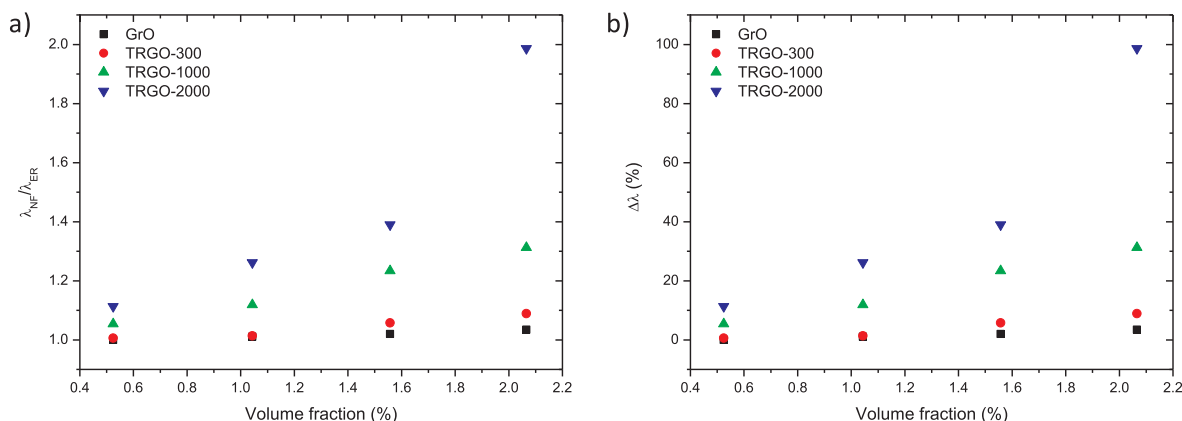


Fig. 8. Relative thermal conductivity and thermal conductivity enhancement of the uncured dispersions.

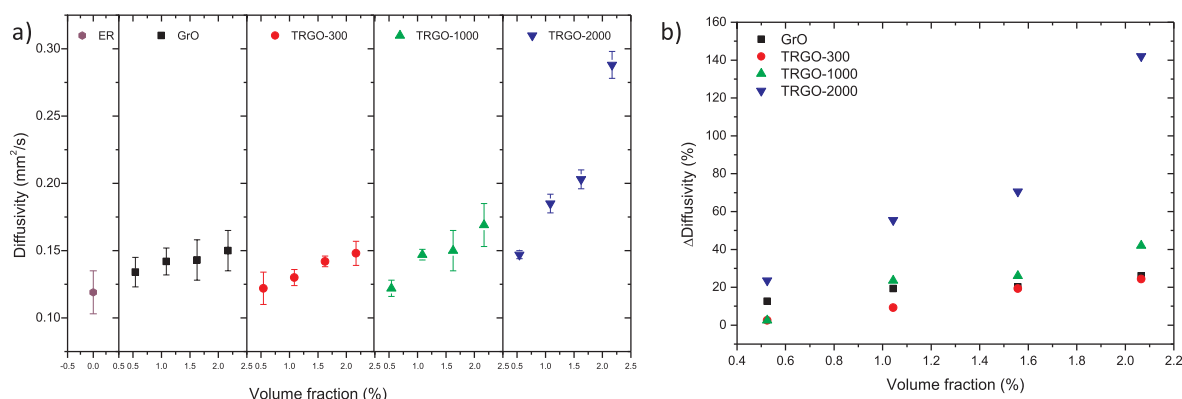


Fig. 9. (a) Thermal diffusivity and (b) thermal diffusivity enhancement of the cured composites.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the MINECO, Spain, through the project MAT2013-48107-C3. R. Sánchez-Hidalgo thanks to MINECO, Spain for the Predoctoral grant BES-2014-070802.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.018>.

References

- [1] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 1–11.
- [2] M. Martín-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernández, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1347–1353.
- [3] D.V. Pikhurov, V.V. Zuev, The effect of fullerene C60 on the dielectric behaviour of epoxy resin at low nanofiller loading, *Chem. Phys. Lett.* 601 (2014) 13–15.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8 (2008) 902–907.
- [6] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652.
- [7] C.-C. Teng, C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, T.-M. Lee, Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon* 49 (2011) 5107–5116.
- [8] M. Martín-Gallego, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, M. Sangermano, Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 4664–4669.
- [9] D. Galpaya, M. Wang, G. George, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 053518–10.
- [10] J. Tang, H. Zhou, Y. Liang, X. Shi, X. Yang, J. Zhang, Properties of graphene oxide/epoxy resin composites, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–5.
- [11] G.B. Olowojoba, S. Eslava, E.S. Gutierrez, A.J. Kinloch, C. Mattevi, V.G. Rocha, A.C. Taylor, In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: thermal and mechanical properties, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1015–1022.
- [12] Z. Anwar, A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, Advances in epoxy/graphene nanoplatelet composite with enhanced physical properties: a review, *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 55 (2016) 643–662.
- [13] S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña, Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites, *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 292–301.
- [14] C. Vallés, F. Beckert, L. Burk, R. Mülhaupt, R.J. Young, I.A. Kinloch, Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 54 (2016) 281–291.
- [15] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1459–1476.
- [16] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Pérez, R. Menéndez, Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon* 90 (2015) 160–163.
- [17] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon* 65 (2013) 156–164.
- [18] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinos, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 275–282.
- [19] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinos, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 476–485.
- [20] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-Ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [21] H.-M. Ju, S.H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee, Structures of thermally and chemically reduced graphene, *Mater. Lett.* 64 (2010) 357–360.
- [22] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47 (2009) 145–152.
- [23] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17009–17019.
- [24] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, H. Seop Kim, Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10160.
- [25] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.d.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization, *Carbon* 33 (1995) 1585–1592.
- [26] J.P. Rourke, P.A. Pandey, J.J. Moore, M. Bates, I.A. Kinloch, R.J. Young, N.R. Wilson, The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 3173–3177.
- [27] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y.J. Chabal, The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 5861–5868.
- [28] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19761–19781.
- [29] S.H. Huh, Thermal Reduction of Graphene Oxide, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [30] S. Stankovich, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565.
- [31] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 1–5.
- [32] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaría, C. Kuttner, A. Fery, N. Langhof, W. Krenkel, Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceramic Soc.* 37 (2017) 523–529.
- [33] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman micro-spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731–1742.
- [34] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon* 50 (2012) 3542–3554.
- [35] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [36] R. Konnola, J. Joji, J. Parameswaranpillai, K. Joseph, Structure and thermo-mechanical properties of CTBN-grafted-GO modified epoxy/DDC composites, *RSC Adv.* 5 (2015) 61775–61786.
- [37] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon* 50 (2012) 5380–5386.
- [38] M. Martín-Gallego, M. Hernández, V. Lorenzo, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, M. Sangermano, Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers, *Polymer* 53 (2012) 1831–1838.
- [39] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced

- polymer nanocomposites: a comparison study between CNT and graphene, *Prog. Polym. Sci.* 67 (2017) 1–47.
- [40] J. Li, M.L. Sham, J.-K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 296–305.
- [41] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials, *Phys. Rev. B – Condensed Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 041403.
- [42] J.M. Vazquez-Moreno, V. Yuste-Sanchez, R. Sanchez-Hidalgo, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, L. Fernández-García, C. Blanco, R. Menéndez, Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 1–7.
- [43] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Maffezzoli, G. Guerra, Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins, *RSC Adv.* 6 (2016) 23858–23865.
- [44] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [45] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications, *Prog. Polym. Sci.* 59 (2016) 41–85.
- [46] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4664–4672.
- [47] Y. Huang, Q. Gong, Q. Zhang, Y. Shao, J. Wang, Y. Jiang, M. Zhao, D. Zhuang, J. Liang, Fabrication and molecular dynamics analyses of highly thermal conductive reduced graphene oxide films at ultra-high temperatures, *Nanoscale* 9 (2017) 2340–2347.
- [48] Y. Sun, B. Tang, W. Huang, S. Wang, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, C. Tao, Preparation of graphene modified epoxy resin with high thermal conductivity by optimizing the morphology of filler, *Appl. Therm. Eng.* 103 (2016) 892–900.
- [49] K. Chu, W.-S. Li, H. Dong, Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Appl. Phys. A* 111 (2013) 221–225.
- [50] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, Y.-B. He, J.-K. Kim, Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Nano Letters* 16 (2016) 3585–3593.
- [51] T. Zhou, F. Liu, K. Suganuma, S. Nagao, Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics, *RSC Adv.* 6 (2016) 20621–20628.
- [52] Y. Wang, H.F. Zhan, Y. Xiang, C. Yang, C.M. Wang, Y.Y. Zhang, Effect of Covalent functionalization on thermal transport across graphene–polymer interfaces, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 12731–12738.
- [53] X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, J.-K. Kim, Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Carbon* 108 (2016) 412–422.
- [54] E. Sadeghinezhad, M. Mehrali, R. Saidur, M. Mehrali, S. Tahan Latibari, A.R. Akhiani, H.S.C. Metselaar, A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications, *Energy Convers. Manage.* 111 (2016) 466–487.
- [55] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. Khayet, J.M.O. de Zarate, M. Essalhi, M.A. Lopez-Manchado, Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7.
- [56] Y.S. Song, J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon* 43 (2005) 1378–1385.
- [57] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazio, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory, *Prog. Polym. Sci.* 61 (2016) 1–28.

