

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales



**ADHESIVOS NANORREFORZADOS DE
BASE EPOXI PARA LA UNIÓN DE
LAMINADOS DE FIBRA DE CARBONO**

TESIS DOCTORAL

María Rodríguez Gude

Móstoles, 2011

D. ALEJANDRO UREÑA FERNÁNDEZ, Catedrático de Universidad del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos

Dña. SILVIA GONZÁLEZ PROLONGO, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación con el título “**ADHESIVOS NANORREFORZADOS DE BASE EPOXI PARA LA UNIÓN DE LAMINADOS DE FIBRA DE CARBONO**” que constituye la Memoria presentada por **MARÍA RODRÍGUEZ GUDE** para optar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos con mención “*Doctor Europeus*”, ha sido realizado bajo su supervisión en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que así conste a los efectos oportunos lo firman en Móstoles, a nueve de mayo de dos mil once.

Fdo.: D. Alejandro Ureña Fernández

Fdo.: Dña. Silvia González Prolongo

A Marcos

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alejandro Ureña Fernández y la Dra. Silvia González Prolongo, por haber confiado en mí desde el primer momento y por todo su apoyo y dedicación desde entonces.

A todos los compañeros con los que he compartido estos años de trabajo, en especial a aquéllos que me han ayudado en algún momento de la tesis (como Raúl, María, Alberto, Alicia y Teresa). A Rosa Rodríguez, del LICAM, por su ayuda en la realización de los ensayos mecánicos, y a Gilberto del Rosario, del CAT, por su colaboración en diferentes aspectos de mi investigación.

A Álvaro y Antonio, los mejores compañeros de despacho que se puede tener, por los buenos momentos que hemos compartido y su apoyo para superar los malos, tanto a nivel personal como profesional. A Rubén, por su amistad y toda su ayuda cuando más lo he necesitado, en mis primeros años en Madrid, tanto dentro como fuera del laboratorio. A Fran y Manu, por todos los buenos momentos que nos hacen pasar.

A los Drs. Ewen Kellar y Farshad Salamat-Zadeh, del TWI-World Centre for Materials Joining Technology, por acogerme para realizar una estancia de investigación y compartir conmigo su tiempo y conocimientos.

Al Departamento de Materiales y Procesos de Airbus España, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar el tratamiento con plasma. A Henkel Ibérica por la aportación desinteresada de los adhesivos comerciales Hysol utilizados en este trabajo. Al INTA por la fabricación de los laminados epoxi/fibra de carbono.

A la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo, por concederme el contrato de investigación que me ha permitido llevar a cabo este trabajo. Al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto CICYT MAT2007-61178 y a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid por el programa ESTRUMAT (S2009/MAT-1585).

A mis padres, porque su apoyo y cariño es fundamental en cualquier circunstancia, en particular para poder realizar esta tesis. A mis hermanas, porque seguimos estando muy unidas a pesar de la distancia. A mi abuela Maruchi y mi tía M^a José, que siempre me animan y me apoyan de forma incondicional. A mi abuelo Daniel, que le habría encantado verme llegar hasta aquí.

A Marcos, por su infinita paciencia durante este largo proceso. Porque siempre me ha apoyado y me ha dado ánimos para seguir avanzando.

RESUMEN

Las uniones adhesivas son una interesante alternativa a las uniones mecánicas en la construcción de estructuras de material compuesto de matriz polimérica con fibra de carbono. Entre las diferentes familias de adhesivos, las resinas epoxi son una de las más utilizadas para unir materiales compuestos de matriz epoxídica, por su elevada resistencia mecánica, química y térmica. Sus principales limitaciones son su elevada fragilidad y la absorción de agua en ambientes húmedos. Además, en determinadas aplicaciones, su carácter aislante eléctrico puede ser una limitación.

En este trabajo, se propone la utilización de nanofibras y nanotubos de carbono para mejorar estos comportamientos. El principal objetivo es incrementar la energía de fractura de uniones adhesivas de laminados epoxi/fibra de carbono utilizando adhesivos nanorreforzados con una conductividad eléctrica suficiente para permitir la disipación de cargas electrostáticas, sin perjudicar la resistencia del adhesivo y las uniones adhesivas. Se ha comprobado que la adición de un 0,25 % en masa de nanotubos de carbono provoca un incremento de la energía de fractura en modo I de hasta el 40 %, disminuyendo la resistividad eléctrica 7 órdenes de magnitud. En el caso del material compuesto reforzado con nanofibras, con un 0,5 % en masa se consigue aumentar la energía de fractura hasta un 25 % con un descenso de resistividad de 4 órdenes de magnitud.

Además, se ha comprobado que la adición de estos nanorrefuerzos a la resina epoxi mejora su durabilidad, reduciendo tanto la cantidad máxima de agua absorbida como la pérdida de propiedades mecánicas tras un proceso de envejecimiento hidrotérmico.

Por otra parte, se han analizado la influencia de diferentes tratamientos superficiales (tejido pelable, granallado y plasma) aplicados a los laminados en las propiedades de las uniones adhesivas resultantes. El tratamiento con plasma atmosférico da lugar a la mayor resistencia mientras que con el granallado se consigue la mayor energía de fractura. La utilización de un tejido pelable mejora la durabilidad de las uniones, pero provoca un modo de fallo adhesivo, que es el que se pretende evitar con la aplicación de tratamientos superficiales.

ABSTRACT

Adhesive joints are a very interesting alternative to mechanical joints in the building of structures based on carbon fibre reinforced polymers. Among the different families of adhesives, epoxies are one of most used for joining epoxy matrix composites, because of their high mechanical, chemical and thermal resistance. Their main drawbacks are high brittleness and the water uptake in humid environments. Also, in some applications, their electric insulating character may be a limitation.

In this work, the use of carbon nanofibres and nanotubes is proposed in order to improve these behaviours. The main objective is to increase the fracture energy of carbon fibre/epoxy laminate joints using nanoreinforced adhesives with electrical conductivity high enough to allow the dissipation of electrostatic charges without damaging the strength of the adhesive and the adhesive joints. It was shown that the addition of 0.25 wt.% carbon nanotubes increases the mode I fracture energy up to 40 %, decreasing the electrical resistivity by 7 orders of magnitude. In the case of the epoxy resin reinforced with carbon nanofibres, adding 0.5 wt% leads to an increase of the fracture energy up to 25 % with a decrease of the electrical resistivity of 4 orders of magnitude.

Also, it was proven that the addition of these nanofillers to the epoxy resin improves its durability, reducing the amount of absorbed water and the loss of mechanical properties after a process of hydrothermal ageing.

On the other hand, it was analyzed the influence of different surface treatments (peel ply, grit blasting and plasma) applied to the substrates on the properties of the resulting adhesive joints. The atmospheric plasma treatment provides the highest strength while grit blasting leads to the highest fracture energy. The use of a peel ply improves the durability of the joints, but the joints with this treatment fail in adhesive mode, which is the one that should be avoided.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. MATERIALES COMPUESTOS Y SU UNIÓN.....	1
I.1.1. Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra.....	3
I.1.2. Unión de materiales compuestos.....	6
I.1.2.1. Uniones mecánicas.....	6
I.1.2.2. Uniones adhesivas.....	9
I.2. CONCEPTOS BÁSICOS DE ADHESIÓN Y UNIONES ADHESIVAS	12
I.2.1. Mojabilidad y energía superficial	12
I.2.2. Mecanismos de adhesión	15
I.2.2.1. Anclaje mecánico	16
I.2.2.2. Adsorción	17
I.2.2.3. Enlace químico.....	18
I.2.2.4. Eléctrico	19
I.2.2.5. Difusión.....	20
I.2.3. Tratamientos superficiales	21
I.2.3.1. Abrasión	23
I.2.3.2. Tejido pelable (<i>peel ply</i>).....	25
I.2.3.3. Plasma	28
I.2.3.4. Láser.....	32
I.3. ADHESIVOS	37
I.3.1. Resinas epoxi	42
I.3.2. Adhesivos epoxi reforzados	44
I.4. NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE CARBONO	47
I.4.1. Nanotubos de carbono.....	47
I.4.2. Nanofibras de carbono	52
I.5. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPOXI CON REFUERZOS NANOMÉTRICOS DE CARBONO.....	56
I.5.1. Dispersión	58
I.5.2. Funcionalización	61

I.5.2.1. Funcionalización química.....	61
I.5.2.2. Funcionalización física.....	63
I.5.3. Propiedades	65
I.5.3.1. Propiedades mecánicas.....	66
I.5.3.2. Propiedades térmicas	70
I.5.3.3. Propiedades eléctricas	75
I.6. ADHESIVOS EPOXI CON REFUERZOS NANOMÉTRICOS	80
I.6.1. Adhesivos epoxi con nanopartículas	80
I.6.2. Adhesivos epoxi con nanotubos de carbono	83
I.6.3. Adhesivos epoxi con nanofibras de carbono.....	85
II. OBJETIVOS.....	89
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	93
III.1. MATERIALES DE PARTIDA.....	93
III.1.1. Adhesivo.....	93
III.1.2. Sustratos	96
III.1.3. Adhesivos comerciales	98
III.2. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS	100
III.2.1. Tejido pelable (<i>peel ply</i>).....	100
III.2.2. Granallado	101
III.2.3. Plasma	101
III.3. FABRICACIÓN DE LOS ADHESIVOS	103
III.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	107
III.4.1. Caracterización morfológica.....	107
III.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	107
III.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)	108
III.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	108
III.4.2. Caracterización superficial	108
III.4.2.1. Rugosidad	109
III.4.2.2. Ángulo de contacto y energía superficial	111

III.4.3. Caracterización reológica: viscosidad	113
III.4.4. Caracterización térmica: DSC	114
III.4.5. Caracterización termomecánica: DMTA.....	115
III.4.6. Caracterización mecánica: ensayos de tracción	116
III.4.7. Caracterización eléctrica	116
III.4.8. Caracterización de las uniones adhesivas.....	118
III.4.8.1. Ensayo de cizalladura	118
III.4.8.2. Ensayo DCB	119
III.4.9. Envejecimiento hidrotérmico	122
IV. RESULTADOS	123
IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANORREFUERZOS.....	123
IV.1.1. Nanofibras de carbono.....	123
IV.1.2. Nanotubos de carbono.....	126
IV.2. SUPERFICIE DE LOS SUSTRATOS	129
IV.2.1. Caracterización de los sustratos sin tratar	129
IV.2.2. Tratamientos superficiales	131
IV.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido	131
IV.2.2.2. Rugosidad.....	133
IV.2.2.3. Mojabilidad y energía superficial.....	137
IV.3. ADHESIVOS.....	140
IV.3.1. Caracterización de los adhesivos sin curar.....	140
IV.3.1.1. Viscosidad de las mezclas DGEBA/CNF.....	140
IV.3.1.2. Viscosidad de las mezclas DGEBA/CNT	145
IV.3.1.3. Comparación de viscosidad de las mezclas DGEBA/CNF y DGEBA/CNT	147
IV.3.2. Estudio del curado mediante DSC	148
IV.3.2.1. Curado de los materiales compuestos epoxi/CNF.....	148
IV.3.2.2. Curado de los materiales compuestos epoxi/CNT.....	154
IV.3.2.2.1. Ensayos dinámicos	154
IV.3.2.2.2. Ensayos isotérmicos.....	160

IV.3.3. Adhesivos curados.....	163
IV.3.3.1. Dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz epoxi.....	163
IV.3.3.1.1. Efecto del precurado.....	165
IV.3.3.2. DSC de los adhesivos curados.....	168
IV.3.3.3. DMTA de los adhesivos curados.....	170
IV.3.3.4. Caracterización mecánica a tracción	175
IV.3.3.5. Caracterización eléctrica.....	181
IV.3.3.6. Durabilidad	185
IV.3.3.6.1. Absorción de agua.....	186
IV.3.3.6.2. DSC de adhesivos envejecidos hidrotérmicamente	192
IV.3.3.6.3. DMTA de adhesivos envejecidos hidrotérmicamente	195
IV.3.3.6.4. Influencia del envejecimiento hidrotérmico en el comportamiento mecánico	203
IV.4. UNIONES ADHESIVAS	213
IV.4.1. Mojabilidad	213
IV.4.2. Resistencia a cizalladura	215
IV.4.2.1. Tejido pelable (<i>peel ply</i>).....	216
IV.4.2.2. Granallado	220
IV.4.2.3. Plasma	225
IV.4.3. Energía de fractura	230
IV.4.3.1. Tejido pelable (<i>peel ply</i>).....	232
IV.4.3.2. Granallado	237
IV.4.3.3. Plasma	243
IV.4.4. Durabilidad.....	247
IV.4.4.1. Tejido pelable (<i>peel ply</i>).....	248
IV.4.4.2. Granallado	253
IV.4.4.3. Plasma	256
IV.4.5. Adhesivos comerciales.....	260
IV.4.5.1. Efecto del tratamiento superficial.....	260

IV.4.5.2. Efecto de la modificación del adhesivo con CNTs	264
V. DISCUSIÓN.....	267
V.1. ADHESIVOS	267
V.1.1. Dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz epoxi.....	267
V.1.2. Efecto de los CNTs y CNFs en la resina sin curar	268
V.1.3. Estudio del proceso de curado.....	270
V.1.4. Influencia del tratamiento de precurado	271
V.1.5. Influencia de los CNTs y CNFs en la temperatura de transición vítreo.....	271
V.1.6. Influencia de los CNTs y CNFs en las propiedades mecánicas.....	273
V.1.7. Influencia de los CNTs y CNFs en la resistividad eléctrica	274
V.1.8. Envejecimiento de la resina epoxi e influencia de los nanorrefuerzos en la durabilidad	276
V.2. UNIONES ADHESIVAS	278
V.2.1. Efecto del tratamiento superficial.....	278
V.2.2. Efecto de la adición de nanorrefuerzos al adhesivo DGEBA/DDM	280
V.2.3. Durabilidad de las uniones adhesivas.....	282
V.2.4. Uniones adhesivas con adhesivos comerciales.....	285
VI. CONCLUSIONES	287
VII. TRABAJO FUTURO.....	291
VIII. EXTENDED ABSTRACT	293
VIII.1. INTRODUCTION	293
VIII.2. OBJECTIVES	295
VIII.3. EXPERIMENTAL PROCEDURE	297
VIII.3.1. Materials.....	297
VIII.3.2. Surface treatment of the substrates.....	298
VIII.3.3. Manufacturing of the nanocomposites	298
VIII.4. RESULTS AND DISCUSSION	300
VIII.4.1. Adhesives	300

VIII.4.1.1. Dispersion of carbon nanofillers in the epoxy matrix.....	300
VIII.4.1.2. Effect of CNF and CNT on the uncured resin	301
VIII.4.1.3. Study of the curing process.....	302
VIII.4.1.4. Influence of the precuring treatment.....	303
VIII.4.1.5. Influence of CNF and CNT on the glass transition temperature.....	303
VIII.4.1.6. Influence of CNF and CNT on the mechanical properties...305	
VIII.4.1.7. Influence of CNF and CNT on the electrical resistivity	306
VIII.4.1.8. Ageing of epoxy resin and influence of nanofillers on the durability	307
VIII.4.2. Adhesive joints	308
VIII.4.2.1. Effect of surface treatment of the substrates.....	308
VIII.4.2.2. Effect of the addition of nanofillers to the adhesive DGEBA/DDM	309
VIII.4.2.3. Durability of the adhesive joints	310
VIII.4.2.4. Adhesive joints with commercial adhesives	312
VIII.5. CONCLUSIONS.....	313
VIII.6. FUTURE WORK.....	316
BIBLIOGRAFÍA.....	317
LISTADO DE NORMAS UTILIZADAS	337
ÍNDICE DE FIGURAS.....	339
ÍNDICE DE TABLAS.....	347

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. MATERIALES COMPUESTOS Y SU UNIÓN

En muchas industrias el desarrollo tecnológico está fuertemente ligado al mundo de los materiales. En diferentes ocasiones, la falta de un material adecuado ha limitado las posibilidades de conseguir nuevos avances. Desde principios de la década de los 60 ha habido una demanda creciente de materiales más rígidos y resistentes, a la vez que ligeros, en campos tan diversos como la aeronáutica, la generación de energía y la ingeniería civil. Los requisitos que debían cumplir estos materiales eran tan exigentes que, en muchos casos, no había ningún material que los cumpliera. A partir de estas necesidades, surgió el concepto de combinar materiales con diferentes propiedades para satisfacer todos los requerimientos [Chawla 1998], dando lugar al desarrollo de los materiales compuestos, que no ha cesado desde entonces.

Un material compuesto es un sistema formado por dos o más componentes de diferente forma y/o composición, insolubles entre sí y con una intercara de separación claramente definida entre ellos. Los materiales compuestos tienen al menos una fase discontinua denominada refuerzo, que se encuentra disperso en la fase continua denominada matriz. En la naturaleza se pueden encontrar diferentes ejemplos de materiales compuestos, como la madera (fibras de celulosa en una matriz de lignina) o el hueso (fibras de colágeno en una matriz de hidroxiapatita). Los materiales compuestos artificiales se obtienen mediante mezcla física de sus componentes,

consiguiendo unas propiedades que son superiores y posiblemente únicas en algún aspecto específico, no pudiendo ser alcanzadas por ninguno de sus componentes por separado.

Las funciones de la matriz, el refuerzo y la intercara en los materiales compuestos están bien definidas. La matriz es responsable de dar cohesión al material, posicionar el material de refuerzo y protegerlo del ataque ambiental, y transferir y distribuir de la forma más homogénea posible la tensión entre los elementos de refuerzo. La función de un refuerzo estructural es soportar la carga debido a que, en la mayoría de los casos, tiene mayor rigidez y resistencia que la matriz. En ocasiones, el refuerzo tiene un carácter funcional particular, como modificar el comportamiento eléctrico o magnético de la matriz a la que se incorpora. La intercara es la superficie de contacto entre la matriz y el refuerzo, siendo responsable de transferir la tensión, de forma efectiva, desde la matriz al refuerzo. La intercara en un material compuesto tiene una gran importancia, ya que ocupa una elevada área superficial interna [Chawla 1998].

Las propiedades del material compuesto dependen de las propiedades de sus constituyentes, así como de la forma, tamaño, proporción, distribución y orientación del refuerzo, y de las propiedades de la intercara.

Los materiales compuestos se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios, los tres más comunes son:

- Según la naturaleza de la matriz pueden ser materiales compuestos de matriz metálica, cerámica o polimérica.
- En función de la geometría del refuerzo, que pueden ser partículas, whiskers, fibras continuas o discontinuas.
- En función del tamaño de los refuerzos: macro, micro y nanocomposites.

I.1.1. Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra

Los materiales compuestos de matriz polimérica son los más empleados, debido al interés que despiertan los polímeros en muchas aplicaciones por su baja densidad, elevada resistencia a la corrosión y alta versatilidad de propiedades mecánicas. Además, se pueden reforzar con una gran variedad de partículas y fibras para mejorar diferentes propiedades. En aplicaciones estructurales, se utilizan principalmente matrices termoestables por sus mejores propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, en los últimos años están ganando interés las matrices termoplásticas, debido a la importancia cada vez mayor de utilizar materiales reciclables.

Como refuerzo se utilizan tanto partículas como fibras, aunque en aplicaciones ingenieriles predominan las fibras continuas. El uso de fibras como materiales de ingeniería de altas prestaciones se basa en tres importantes características [*Dresher 1969*]:

1. Pequeño diámetro con respecto al tamaño de grano u otra unidad microestructural. Esto permite que se consiga una mayor fracción de la resistencia teórica de la que es posible obtener en forma masiva. Éste es un resultado directo del denominado “efecto de tamaño”: cuanto menor es el tamaño, menor es la probabilidad de tener imperfecciones en el material.
2. Elevada relación de forma (longitud/diámetro): permite que una proporción muy elevada de la tensión aplicada sea transferida desde la matriz a la fibra.
3. Una flexibilidad muy elevada: que es característica de un material que tiene alto módulo y pequeño diámetro. Esta flexibilidad favorece el procesado mediante diferentes técnicas que requieren curvar las fibras sin romperlas, como el bobinado, *ATL (automated tape laying)*, *FP (fibre placement)* o la utilización de tejidos.

Hace unos años, la fibra de vidrio era el refuerzo más utilizado en materiales compuestos de matriz polimérica [*Chawla 1998*]; sin embargo, en el último cuarto del

siglo XX, se produjo la incorporación de materiales compuestos con fibra de carbono en estructuras de alta responsabilidad mecánica. En la actualidad, es la fibra de carbono el tipo de refuerzo de polímeros que genera mayor cantidad de patentes y artículos científicos (fuente: ISI Web of Knowledge). Además es el más utilizado en industrias como la aeronáutica.

Los materiales compuestos de matriz polimérica con fibra de carbono (CFRP, *carbon fibre reinforced polymers*) tienen su origen en los años 60, aunque no alcanzaron su madurez como material estructural hasta los 80. Las aplicaciones en la industria aeronáutica relacionada con la defensa fueron su principal fuerza promotora, seguida de la industria de artículos deportivos [Chawla 1998]. En la actualidad, los CFRP se utilizan en muy diversas áreas, como la industria de generación de energía, transporte terrestre y marítimo, ingeniería civil y aplicaciones médicas. La disponibilidad de una gran variedad de fibras de carbono, asociada a una continua reducción de sus precios, y la igualmente amplia variedad de matrices poliméricas en las que se pueden incorporar como refuerzo, facilitó a los CFRP asumir la importante posición que ocupan actualmente. Como matrices se puede utilizar una gran variedad de polímeros, tanto termoplásticos como termoestables, aunque son las resinas epoxídicas las más utilizadas.

Para fabricar materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra se pueden utilizar diferentes métodos, como la pultrusión, el moldeo por transferencia de resina, el bobinado de filamentos o las nuevas tecnologías automáticas como ATL o FP. En la industria aeronáutica, los CFRP se fabrican generalmente a partir de cintas o tejidos preimpregnados que permiten conseguir una elevada fracción volumétrica de fibra. Los preimpregnados son cintas de fibra orientada unidireccionalmente o tejidos bidireccionales de fibra con una matriz de resina parcialmente curada, que se apilan siguiendo una secuencia apropiada y se consolidan en un autoclave o con técnicas fuera de éste (microondas, haz de electrones, etc).

Debido a la gran variedad de fibras de carbono existentes (tabla I.1), los materiales compuestos obtenidos presentan un amplio rango de propiedades. En la tabla I.2 se

muestran, a modo de ejemplo, algunas propiedades de una lámina de material compuesto epoxi/fibra de carbono con un 60 % en volumen de fibra.

Table I.1. Some properties of different carbon fibres [*Miravete 2001*].

Property	T-300 ¹	T-1000 ¹	GY-70 ²	AS4 ³	M60J ¹
Young's modulus (GPa)	235	295	520	235	585
Tensile strength (GPa)	3.2	7.1	1.8	3.6	3.8
Compressive strength (GPa)	2.88	2.76	1.06	2.69	1.67
Torsion modulus (GPa)	15	-	-	17	-
Density (kg/m ³)	1.76	1.82	1.96	1.80	1.90
Electrical conductivity (S/cm)	667	714	1539	667	1250
Elongation at break (%)	1.4	2.4	0.4	1.6	0.7

Manufacturer: ¹ Toray, ² BASF, ³ Hexcel.

Table I.2. Some properties of a carbon fibre/epoxy ply [*Gay 2003*].

Property	Value
Longitudinal tensile fracture strength	1270 Mpa
Transverse tensile fracture strength	42 Mpa
Longitudinal compressive fracture strength	1130 Mpa
Transverse compressive fracture strength	141 Mpa
In plane shear strength	63 Mpa
Interlaminar shear strength	90 Mpa
Longitudinal elastic modulus	134 Gpa
Transverse elastic modulus	7 Gpa
Shear modulus	4.2 Gpa
Poisson ratio	0.25
Longitudinal coefficient of thermal expansion at 20 °C	$0.12 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Transverse coefficient of thermal expansion at 20 °C	$3.4 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

I.1.2. Unión de materiales compuestos

En una situación ideal, una estructura no debería contener ninguna unión en su diseño, sino que debería ser construida como una entidad monolítica. En cualquier estructura, las uniones son una fuente de debilidad y exceso de peso, y el proceso de unir componentes es menos eficiente y más caro que fabricar la misma estructura sin uniones. Sin embargo, en la práctica, se imponen limitaciones de tamaño y geometrías complejas en las estructuras, bien por su manejabilidad o por el propio proceso de fabricación. Por tanto, la mayoría de las estructuras se ensamblan a partir de componentes más pequeños que se fabrican por separado y posteriormente se juntan. Existen básicamente tres formas de unir diferentes componentes: soldadura, unión mecánica y unión adhesiva, así como diferentes combinaciones de ellas en lo que se conoce como uniones híbridas. Los polímeros termoestables no se pueden soldar, por lo que para la unión de materiales compuestos epoxi/fibra de carbono las únicas opciones posibles son las uniones mecánicas y adhesivas.

I.1.2.1. Uniones mecánicas

Las uniones mecánicas implican el uso de elementos de unión como tornillos, remaches o pernos. En cualquier caso, es imprescindible realizar agujeros en los materiales a unir por los que pasarán estos elementos de unión. La creación de agujeros da lugar siempre a la aparición de concentración de tensiones. Además, en el caso de los polímeros reforzados con fibra, tiene los siguientes efectos perjudiciales [Gay 2003]:

- Creación de una presión lateral en el contacto entre el borde del dispositivo de unión y la pared del agujero. Cuando esta presión es excesiva da lugar a aplastamiento y delaminación del laminado.
- Fractura de fibras durante el proceso de corte del agujero, o desalineación de las fibras si el agujero se hace antes del curado del polímero.

A la hora de remachar una estructura de material compuesto, hay que prestar especial atención a algunos aspectos, como el riesgo de estiramiento en las cabezas de los remaches debido al pequeño espesor que suelen presentar los laminados, o evitar golpear los remaches, ya que esto puede reducir la resistencia a impacto de los laminados. Con respecto al atornillado, el apriete de los tornillos es indispensable. Sin embargo, la superficie de los laminados es frágil y no puede admitir alta presión de contacto localizada bajo la cabeza del tornillo y bajo la tuerca, lo que conduce a la inserción de arandelas metálicas. Las uniones híbridas de remache o tornillo con adhesivo proporcionan una ganancia en la resistencia mecánica del orden del 20-30 %, pero hay que tener en cuenta que esto imposibilita el desmontaje de la unión y aumenta su peso [Gay 2003].

Con respecto a los materiales utilizados en los elementos de unión mecánica, cuando los materiales compuestos reforzados con fibra empezaron a utilizarse en estructuras aeronáuticas, pronto se hizo evidente que los remaches, pernos y tornillos convencionales no eran apropiados. Esto obligó a establecer una serie de nuevos requerimientos para determinar las características que deben tener estos elementos. Los criterios que hay que tener en cuenta a la hora de seleccionar los elementos de unión mecánica para estos materiales compuestos son [Parker 1987, Schwartz 1997]:

- Diferente expansión térmica del elemento de unión y el material compuesto: los coeficientes de expansión térmica de los CFRP son bastante más bajos que los del aluminio y el acero inoxidable, lo que puede dar lugar a tensiones en la unión, que deben ser consideradas aunque las temperaturas a las que están expuestas las estructuras de material compuesto no sean demasiado elevadas.
- Entrada de agua entre el elemento de unión y el material compuesto: la fibra de carbono no está afectada por el agua, pero los polímeros sí. Por ejemplo, las resinas epoxi pueden absorber entre 1-3 % en peso de agua, cuando el material compuesto se sumerge en agua [Chawla 1998]. La humedad absorbida provoca hinchamiento de la resina y actúa como plastificante, disminuyendo su temperatura de transición vítrea, además de aumentar el peso de la estructura y

provocar un posible deterioro estructural del material compuesto. Esto se puede evitar sellando la unión, a costa de complicar y encarecer el proceso.

- Protección contra la caída de rayos: cuando un rayo cae sobre un avión, la energía eléctrica debe ser disipada para evitar daño en la estructura. En un material compuesto, cuando un rayo cae sobre un elemento de unión mecánica, la corriente debe ser disipada a través de las fibras de carbono perpendiculares a él y paralelas a la superficie. Para que esto ocurra, el elemento de unión debe estar en contacto íntimo con las fibras de carbono a través de la superficie de ajuste entre ambos componentes.
- Posible corrosión galvánica en la unión del material compuesto: los polímeros reforzados con fibra de carbono tienen comportamiento catódico cuando se utilizan con determinados metales. El aluminio es el peor en este aspecto, junto con el cadmio, que se emplea habitualmente como recubrimiento de tornillos y remaches. El acero inoxidable se comporta algo mejor frente a la corrosión galvánica, pero son el titanio y sus aleaciones los materiales más compatibles con la fibra de carbono. Aunque tiene el inconveniente de su elevado precio, la aleación más utilizada es Ti-6Al-4V, con la ventaja de su buena relación resistencia/peso. Cuando se buscan mejores propiedades mecánicas, se suele recurrir a superaleaciones níquel-cromo (Inconel 718), base hierro (A-286) o multifase (MP135N o MP159) [Parker 1987]. Otras opciones, para evitar el uso de aleaciones tan caras, son aislar la fibra de carbono del elemento metálico recubriendo éste con fibra de vidrio o un adhesivo con *scrim* (tejido de refuerzo de bajo coste hecho de hilo continuo en una construcción de malla abierta), o utilizar remaches o tornillos hechos de material compuesto en lugar de metales.
- Importancia del apriete: aplicar elevadas fuerzas de apriete beneficia a la resistencia de la unión y su vida a fatiga. Sin embargo, las fuerzas de apriete deben distribuirse sobre un área suficientemente grande para no superar la resistencia a compresión de la resina y hacer que el material compuesto rompa. Un elevado apriete retrasa la desalineación del elemento de unión mecánica en

una unión cargada y el deslizamiento de las láminas del material compuesto, contribuyendo a reducir tensiones laterales en los extremos de la unión.

- Relación entre los diámetros del agujero y del elemento de unión mecánica correspondiente: para mejorar el comportamiento de la unión, en particular la resistencia a fatiga, el tornillo o remache debe introducirse en un agujero con un diámetro ligeramente inferior al suyo, o se debe utilizar un elemento de unión que se expanda radialmente durante la instalación. Algunas de las ventajas de estos sistemas son la menor deflexión de la unión, la reducción de la flexibilidad relativa del elemento de unión mecánica que causa elevadas tensiones laterales localizadas, el reparto más uniforme de la carga en el elemento de unión y la protección frente a la caída de rayos.

Además de todos los factores mencionados anteriormente, las uniones mecánicas provocan un aumento de peso de la estructura y generan concentración de tensiones especialmente perjudiciales en los polímeros reforzados con fibras, que pueden provocar delaminación, agrietamiento de la matriz y fallo de la fibra. Algunas ventajas de las uniones mecánicas son que no requiere preparación de los componentes a unir, excepto la generación de agujeros, y la unión se puede desmontar fácilmente para la inspección y reparación. Sin embargo, la importancia de sus inconvenientes da lugar a que la unión adhesiva se presente como una excelente alternativa al uso de tornillos y remaches para la unión de materiales compuestos de fibra de carbono y matriz polimérica.

I.1.2.2. Uniones adhesivas

Una unión adhesiva es aquella en la que se utiliza una sustancia denominada adhesivo, que normalmente es un polímero, para unir dos materiales.

Las ventajas de las uniones adhesivas, con respecto a otros métodos de ensamblaje de materiales, son [Kinloch 1990, Suárez 2000]:

- Facilidad para realizar uniones entre materiales diferentes.
- Capacidad de unir láminas de material de pequeño espesor de forma eficiente. Empleando procedimientos mecánicos de unión, los sustratos tienen que ser más gruesos para obtener la misma rigidez que utilizando adhesivos. En consecuencia, las estructuras serán más pesadas y más caras, o lo que es lo mismo, los adhesivos proporcionan estructuras más ligeras y baratas.
- Una mejor distribución de tensiones en la unión, que proporciona, por ejemplo, muy buena resistencia a fatiga dinámica del componente unido por adhesión.
- Al no tener que realizar agujeros, se mantiene la integridad estructural de los materiales compuestos reforzados con fibra.
- Frecuentemente es la técnica más conveniente y más rentable, ya que se eliminan algunas operaciones como el taladrado, avellanado, etc., se reduce el número de componente y el peso de la estructura. Además, la operación de encolado a menudo puede ser automatizada.
- Aumento de la flexibilidad de diseño que facilita la implementación de conceptos de diseño novedosos y permite al diseñador tener disponible una amplia elección de materiales.
- Mejora de la apariencia con respecto a las uniones remachadas o soldadas.
- Rigidización de las uniones: los adhesivos forman uniones continuas entre las superficies de la junta. Estas uniones son mucho más rígidas que las realizadas por remaches o puntos de soldaduras, que sólo conectan las superficies en puntos localizados. Las estructuras adheridas soportan cargas entre un 30% y un 100% superiores sin llegar a deformarse.
- Uniones selladas: los adhesivos actúan también como selladores. En ocasiones, se emplean para hacer estancas otras uniones mecánicas. Por efecto ocupacional, también evitan la entrada de agentes corrosivos como la humedad y el aire.

- Aislamiento: permite la unión de metales de diferentes propiedades electroquímicas, evitando fenómenos como la corrosión galvánica, la erosión por fricción y la corrosión por frotamiento.
- Uniones híbridas: los adhesivos usados en conjunción con métodos de ensamblaje mecánico mejoran el rendimiento global de la junta.

Sin embargo, las uniones adhesivas tienen los siguientes inconvenientes [Kinloch 1990, Suárez 2000]:

- Se requieren tratamientos superficiales de los materiales a unir para conseguir larga vida en servicio en ambientes severos y hostiles.
- Tiempos de curado: la producción puede retrasarse cuando se emplean adhesivos que precisan tiempos de curado prolongados.
- Desmontaje: las uniones adhesivas suelen ser difíciles de desmontar.
- Resistencias mecánica y térmica limitadas: los adhesivos son polímeros y, en consecuencia, tienen resistencias mecánica y térmica limitadas.
- Inexistencia de ensayos no destructivos que garanticen la integridad de la unión adhesiva. En producciones, en cadena se realizan muestreos y ensayos destructivos.
- Baja durabilidad en ambientes húmedos.
- Los adhesivos son materiales aislantes, lo que limita la conductividad eléctrica en uniones de materiales conductores eléctricos.

I.2. CONCEPTOS BÁSICOS DE ADHESIÓN Y UNIONES ADHESIVAS

Un adhesivo es una sustancia que aplicada sobre las superficies de dos materiales permite crear una unión resistente entre ellos. El término adhesión se utiliza para hacer referencia a la atracción existente entre sustancias.

Los materiales a unir se denominan sustratos o adherentes. El término sustrato tiene un sentido más amplio, empleándose también, por ejemplo, para hacer referencia a materiales sobre los que se va a depositar un recubrimiento. En cambio, el término adherente se utiliza únicamente para materiales que van a ser unidos mediante un adhesivo.

Una unión adhesiva está formada por el adhesivo y los adherentes. Entre ellos, se encuentra una parte de gran importancia en las propiedades de la unión, que es la intercara.

Las propiedades de una unión adhesiva dependen de diferentes variables:

- Propiedades de los sustratos, tanto masivas como superficiales.
- Propiedades del adhesivo, que a su vez, en general, dependen de las condiciones de curado.
- Geometría de la unión.
- Condiciones ambientales durante la realización de la unión y acondicionamiento previo de los sustratos.

I.2.1. Mojabilidad y energía superficial

Un requisito necesario, aunque no suficiente, para obtener una buena unión adhesiva es que el adhesivo moje completamente el sustrato. La mojabilidad se determina a través de la medida del ángulo de contacto del adhesivo líquido sobre la

superficie del sustrato. En la figura I.1 se representa el equilibrio que se produce cuando una gota de líquido se deposita y alcanza la situación de equilibrio sobre un sólido.

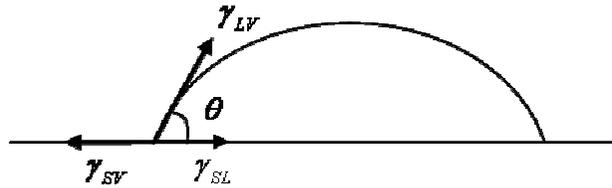


Figure I.1. Liquid drop in equilibrium on a solid surface.

En 1805, Young formuló la relación que existe entre las tensiones interfaciales en un punto de contacto de 3 fases (sólido-líquido-vapor) [Young 1805]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (\text{I.1})$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} son las tensiones en las intercaras sólido/vapor, sólido/líquido y líquido/vapor, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre la superficie del sólido.

Se dice que un líquido moja completamente un sólido cuando el ángulo de contacto es de 0° . A medida que aumenta el ángulo de contacto, la mojabilidad empeora, de forma que a partir de 90° se dice que el líquido no moja el sólido. La capacidad de un líquido para mojar una superficie depende tanto de las características del líquido como las del sólido.

El trabajo de adhesión, W_A , es la energía liberada en la formación de enlaces entre el líquido y el sólido durante el mojado, y fue definido por Dupré como [Dupré 1869]:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{I.2})$$

Combinando las ecuaciones (I.1) y (I.2) se obtiene la siguiente expresión para el trabajo de adhesión, conocida como ecuación de Young-Dupré, que permite calcular fácilmente el trabajo de adhesión entre un sólido y un líquido de tensión superficial conocida, midiendo únicamente el ángulo de contacto de dicho líquido sobre el sólido:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (I.3)$$

La presión de extensión del líquido sobre el sólido (*spreading pressure*), S , es la diferencia entre el trabajo de adhesión y el trabajo de cohesión del líquido, W_C , que se define como dos veces la tensión superficial del líquido [Dupré 1869]:

$$W_C = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad (I.4)$$

De esta forma, la presión de extensión del líquido sobre el sólido se puede expresar como:

$$S = W_A - W_C = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (I.5)$$

Un líquido mojará de forma espontánea un sólido cuando la presión de extensión del líquido sobre el sólido sea mayor o igual que cero, o lo que es lo mismo, cuando el trabajo de adhesión liberado en la formación de la intercara sólido-líquido sea mayor que el trabajo de cohesión para la formación de la superficie del líquido. Esto implica que la mojabilidad está favorecida por una elevada energía superficial del sólido. De hecho, para un sistema sólido-líquido dado, la única forma de reducir el ángulo de contacto es modificar dicha energía superficial. Como se verá más adelante, existen diferentes tratamientos superficiales que tienen este objetivo, con el que se pretende mejorar la adhesión.

En el caso particular de las uniones adhesivas de material compuesto epoxi/fibra de carbono con adhesivos epoxi, los conceptos de tensión superficial y energía superficial son importantes no sólo a la hora de realizar la unión. La propia fabricación del material compuesto implica un proceso de mojado, siendo en este caso la resina epoxi el líquido y la fibra de carbono el sólido. La energía superficial de las fibras de carbono puede variar entre 37 y 62 mJ/m² [Dynes 1974, Ramanathan 2001, Song 2011], dependiendo

del tipo de fibra y el tratamiento superficial al que ha sido sometida, mientras que la tensión superficial de las resinas y adhesivos epoxi sin curar se encuentra entre 33-55 mJ/m² [Boerio 2006, Paz 2010, Petrie 2006]. Por tanto, en general, la energía superficial de las fibras es similar o superior a la tensión superficial de la resina, lo que indica que ésta moja correctamente las fibras, especialmente cuando tienen un tratamiento superficial adecuado.

Con respecto a la unión adhesiva, la energía superficial de materiales compuestos epoxi/fibra de carbono varía entre 25 y 40 mJ/m² [Bénard 2007a, Boerio 2006, Kim 2003], por lo que es habitual realizar algún tratamiento superficial para aumentar este valor y conseguir que sea superior a la tensión superficial de los adhesivos epoxi. En la tabla I.3 se recogen los valores de energía superficial de los diferentes componentes de una unión adhesiva de material compuesto epoxi/fibra de carbono con adhesivo epoxi.

Table I.3. Surface energy of the components of an adhesive joint of carbon fibre/epoxy composite with an epoxy adhesive.

	Carbon fibre	Epoxy resin or adhesive	Carbon fibre/epoxy composite
Surface energy (mJ/m ²)	37-62	33-55	25-40

I.2.2. Mecanismos de adhesión

Los mecanismos o teorías de adhesión tratan de explicar las causas por las que se produce la adhesión entre dos materiales. No existe una teoría de adhesión universal, sino que, en general, cada unión adhesiva puede ser explicada considerando varios modelos de adhesión conjuntamente. A continuación, se exponen las principales teorías de adhesión.

I.2.2.1. Anclaje mecánico

Es la más antigua de las teorías de adhesión [Martín 2000]. Considera que la adhesión se produce por el anclaje del adhesivo en las irregularidades de la superficie del sustrato [Kinloch 1990] (figura I.2). En consecuencia, para favorecer este mecanismo es habitual aumentar la rugosidad de las superficies a unir. Diferentes autores han obtenido evidencias experimentales de una correlación entre un aumento de rugosidad y un aumento de la resistencia de la unión adhesiva [Basin 1984, Cho 2009, Packham 2003, Prolongo 2006, Shahid 2002]. Sin embargo, también se han publicado casos en los que existe una correlación inversa entre estos dos parámetros [Allen 2003, Pereira 2010, Prolongo 2006]. Hay diferentes opiniones sobre la eficacia del anclaje mecánico para aumentar la resistencia adhesiva. Por una parte, hay autores que defienden que el anclaje mecánico realmente contribuye a la resistencia de la unión, mientras que hay otros autores que creen que este efecto simplemente se debe al aumento de la superficie disponible para la creación de interacciones moleculares en la región interfacial [Awaja 2009, Basin 1984, Kinloch 1990].

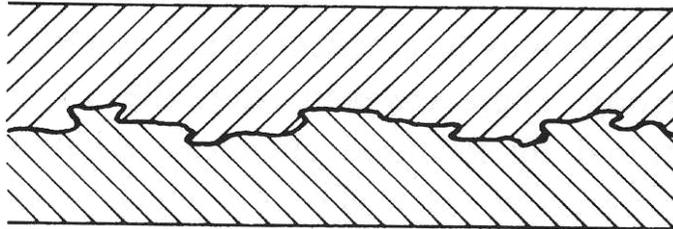


Figure I.2. Mechanical interlocking [Hull 1996].

El tipo de topografía superficial determina el nivel de adhesión obtenida, y se ha comprobado que la geometría de los picos y valles influye en el mojado y el comportamiento de la unión. Los poros con geometría como la representada en la figura I.3.a provocan un importante aumento de la superficie disponible para la unión, pero dificultan la penetración del adhesivo. En cambio, una geometría como la de la figura

I.3.b favorece la mojabilidad, siempre y cuando no se generen valles demasiados agudos [Kinloch 1990, Martín 2000].

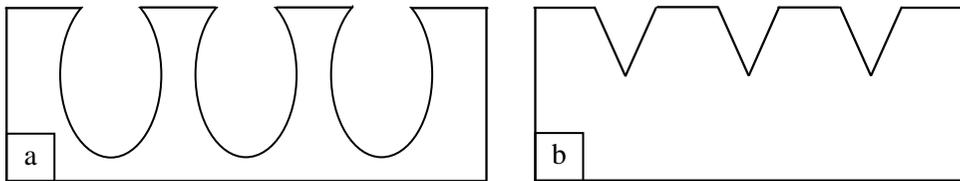


Figure I.3. Two different surface topographies.

El aumento de resistencia se puede atribuir a un aumento del área disponible, como ya se ha dicho anteriormente, o a cambios en la distribución de tensiones en las regiones de la intercara de la unión [Kinloch 1990, Zalucha 1990]. Estos cambios podrían no ser siempre favorables, ya que en una superficie con un relieve muy abrupto se podrían originar concentraciones de tensiones y falta de mojabilidad por no penetrar el adhesivo, disminuyendo la resistencia de la unión.

El modelo de adhesión por anclaje mecánico explica bien la adhesión de materiales porosos tales como la madera, tejidos y fibras textiles, y el papel. Sin embargo, hay casos en los que la buena adhesión obtenida no se puede explicar mediante esta teoría, como en uniones entre superficies lisas.

I.2.2.2. Adsorción

Esta teoría propone que, siempre que se consiga contacto molecular suficientemente íntimo en la intercara, los materiales se adherirán debido a fuerzas interatómicas e intermoleculares que se establecen entre los átomos y las moléculas en las superficies del adhesivo y el sustrato [Kinloch 1990]. Las fuerzas más comunes son las de van der Waals, que pueden ser interacciones dipolo-dipolo, interacciones dipolo-dipolo inducido e interacciones molécula-molécula. Estas últimas, que se conocen como

fuerzas de dispersión de London, son universales, causando atracción entre cada par de partículas que se encuentren suficientemente cerca, independientemente de su polaridad [Allen 2003]. Por tanto, este tipo de fuerzas están presentes en cualquier unión adhesiva, en mayor o menor medida, e independientemente de que existan otros mecanismos que contribuyan a la adhesión. Debido a que la intensidad de las fuerzas de van der Waals entre dos moléculas disminuye con la sexta potencia de la distancia que existe entre ellas, es imprescindible que exista un contacto íntimo entre el adhesivo y el sustrato para que se puedan producir este tipo de interacciones, o lo que es lo mismo, el adhesivo debe mojar correctamente la superficie de los sustratos.

Las fuerzas de van de Waals constituyen enlaces secundarios entre las moléculas, al igual que los puentes de hidrógeno. Éstos últimos resultan de la atracción entre un átomo de hidrógeno y un segundo átomo, pequeño y muy electronegativo, como el flúor, oxígeno o nitrógeno. La energía de los puentes de hidrógeno es superior a la de las fuerzas de van der Waals, pero inferior a la de los enlaces primarios. A pesar de esto, diferentes autores han publicado ejemplos en los que los puentes de hidrógeno que se pueden establecer en la intercara juegan un papel importante en la adhesión [Kinloch 1990].

I.2.2.3. Enlace químico

Este modelo considera que la adhesión se debe a la creación de enlaces primarios entre el sustrato y el adhesivo [Martín 2000] (figura I.4). Estos enlaces son mucho más fuertes que los enlaces secundarios. El principal ejemplo de adhesión por enlace químico es el uso de agentes de acoplamiento, bien sobre fibras de vidrio para materiales compuestos, como aditivos en formulaciones adhesivas o como agentes de imprimación (*primers*) aplicados al sustrato antes de realizar uniones adhesivas [Kinloch 1990].

La fuerza de adhesión aumenta con el número de puntos de enlace que existen entre el adhesivo y el sustrato. Sin embargo, según Basin, hay un valor máximo de enlaces

químicos a partir del cual la resistencia de la unión adhesiva disminuye debido al aumento de concentración de tensiones mecánicas que se produce en la intercara [Basin 1984].

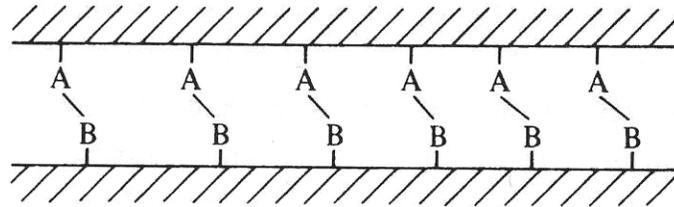


Figure I.4. Chemical bonding [Hull 1996].

I.2.2.4. Eléctrico

Este modelo se basa en que si el adhesivo y el sustrato tienen estructuras de bandas electrónicas diferentes, como ocurre cuando el sustrato es un material metálico, existe la posibilidad de que se produzca transferencia de electrones en el contacto para equilibrar los niveles de Fermi de ambos. Esto daría lugar a la formación de una doble capa eléctrica en la intercara. Además de actuar como fuerza de adhesión en determinadas uniones [Deryaguin 1995] (figura I.5), las fuerzas electrostáticas pueden favorecer la aparición de otros mecanismos de adhesión, como la adsorción y el enlace químico [Hull 1996] (figura I.6).

Aunque se ha comprobado la existencia de la doble capa eléctrica, esta teoría ha sido desacreditada por diferentes motivos, entre ellos [Martín 2000]:

- La unión de dos sustratos ya separados no supera el 10 % de la fuerza inicial de adhesión. Las fuerzas eléctricas deberían mantener un nivel superior de adhesión.
- La contribución a la resistencia de la intercara debida a fuerzas de van der Waals es, en algunos casos, superior a la de las fuerzas electrostáticas.

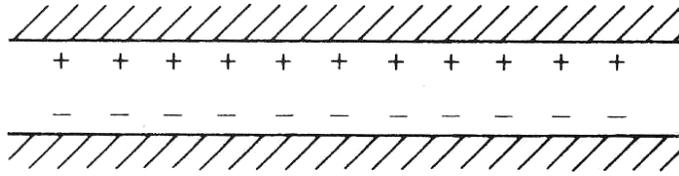


Figure I.5. Electrostatic attraction [Hull 1996].

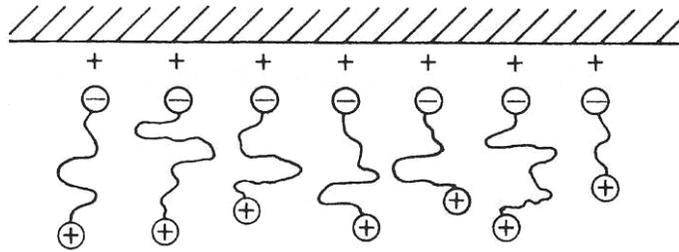


Figure I.6. Cationic groups at the end of molecules attracted to an anionic surface, resulting in polymer orientation at the surface [Hull 1996].

I.2.2.5. Difusión

Este modelo se basa en que cuando dos polímeros se unen, se produce la migración a la superficie de cadenas poliméricas que son mutuamente solubles, generando un incremento del grado de cohesión en la intercara [Martín 2000]. Para que se produzca una difusión óptima los polímeros deben ser miscibles, es decir, tener parámetros de solubilidad similares. Vasenin utilizó la primera ley de Fick para explicar el mecanismo de adhesión por difusión, y propuso una ecuación en la que relaciona la energía de pelado con el coeficiente de difusión, el peso molecular del polímero y el tiempo de contacto, que predice muy bien los valores obtenidos para la autoadhesión de poliisobutilenos [Vasenin 1969]. Además, diferentes autores han demostrado que existen evidencias experimentales directas de la interdifusión en polímeros compatibles (figura I.7) [Kinloch 1990].

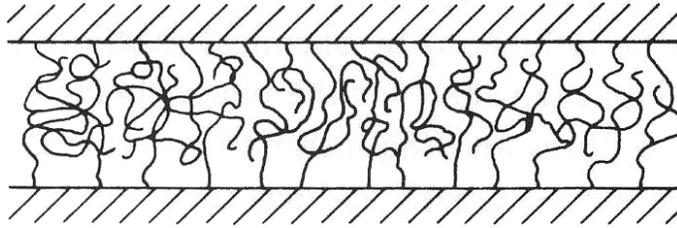


Figure I.7. Molecular entanglement following interdiffusion [Hull 1996].

Esta teoría permite explicar la autoadhesión de polímeros mediante soldadura por aplicación de calor o con disolventes y justifica el hecho de que polímeros con parámetros de solubilidad muy diferentes no presenten adhesión. Las principales críticas hacia esta teoría son que no considera la energía de disipación que se produce plástica y viscoelásticamente durante la realización del ensayo de adhesión y que los efectos debidos al tiempo de contacto y el peso molecular de los polímeros pueden explicarse también considerando variaciones en la cinética del proceso de mojado [Martín 2000].

I.2.3. Tratamientos superficiales

Para lograr una adecuada adhesión es necesario que las superficies a unir presenten propiedades superficiales favorables. Como se deduce de la descripción de los mecanismos más habituales que originan la adhesión entre dos sustancias (sección I.2.2), una de estas características es una adecuada topografía de la superficie para favorecer el anclaje mecánico. Para el mecanismo de adsorción, un requisito fundamental es una buena mojabilidad, que se consigue con una elevada energía superficial del sustrato. En el caso de los polímeros y materiales compuestos de matriz polimérica, esto es especialmente crítico debido a su baja energía superficial. Mediante diferentes tratamientos se puede modificar física y/o químicamente la superficie de estos materiales para aumentar su energía superficial y, en general, mejorar sus propiedades adhesivas. Los objetivos que se persiguen con la realización de estos tratamientos superficiales son [Kinloch 1990, Martín 2000, Wingfield 1993]:

- Eliminar las capas débiles de rotura preferente de la superficie, tales como óxidos, especies de bajo peso molecular, aceites y otros contaminantes. Si una capa débil no se elimina inicialmente de la superficie del sustrato, es probable que el foco de fallo de la unión sea a través de esta región y se obtenga una resistencia de la unión relativamente baja.
- Creación de una topografía superficial apropiada aumentando la rugosidad del sustrato para que tenga lugar el anclaje mecánico, que aumente la adhesión intrínseca.
- Maximizar las posibles interacciones químicas entre el adhesivo y el sustrato durante la operación de pegado. Esto se puede conseguir mediante una modificación química de la superficie para aumentar su energía superficial, favoreciendo por tanto el mojado del adhesivo, o introduciendo grupos específicos en la superficie para ayudar a la formación de interacciones polares interfaciales, puentes de hidrógeno, interacciones ácido-base o enlaces primarios con el adhesivo.
- Asegurar que el nivel de fuerzas intrínsecas de adhesión que se establece a través de las intercaras es suficiente para obtener una buena durabilidad de las uniones, evitando la entrada de agentes externos como el agua u otros líquidos.
- Ayudar al endurecimiento del adhesivo. Este no es un objetivo común de los tratamientos superficiales pero, para algunos adhesivos, hay disponibles agentes de imprimación que se aplican al sustrato y catalizan la polimerización del monómero adhesivo líquido.
- Proteger la superficie del sustrato antes de la operación de pegado. Esto es especialmente necesario en el caso de sustratos de alta energía, como los materiales metálicos. Una práctica común es aplicar un agente de imprimación, compatible con el sustrato, a la superficie justo después del tratamiento.
- Facilitar la reproducibilidad de los resultados, evitando la variabilidad en función de la calidad de la superficie de los sustratos de partida, que dependerá de diversos factores como su procesado, almacenaje, etc.

Con todos los tratamientos superficiales se busca producir una modificación de la composición química y/o morfología de una capa delgada de la superficie sin afectar a las propiedades masivas del material.

En el caso de los sustratos de naturaleza polimérica, existe una gran variedad de tratamientos superficiales, que se pueden agrupar en tres grandes grupos:

- Mecánicos: granallado, abrasión, *peel ply*.
- Químicos: limpieza con disolventes, ataque con ácidos, limpieza con soluciones alcalinas (detergentes), halogenación, agentes de imprimación.
- Energéticos: plasma, láser, descarga corona, llama.

Para seleccionar el más adecuado en cada caso hay que tener en cuenta las propiedades de los materiales a unir y el adhesivo que se va a emplear. A continuación, se describen los principales métodos de preparación superficial que se aplican a los materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con fibra.

I.2.3.1. Abrasión

La abrasión es la técnica más simple para mejorar la adhesividad de una superficie. Se puede llevar a cabo de forma manual con papel de lija o de forma automática empleando granallado con diferentes partículas. Tras realizar un tratamiento abrasivo, se debe proceder a una limpieza con disolvente usando un paño para asegurar la eliminación de contaminantes y partículas generadas durante la abrasión, y llevar a cabo la adhesión antes de que la superficie se contamine de nuevo.

Las variables del granallado son: naturaleza, tamaño de grano y geometría de las partículas, tiempo de tratamiento, presión y ángulo de incidencia del chorro, y distancia desde la boquilla hasta la superficie a tratar.

Por otra parte, las variables del lijado son: tamaño y naturaleza de las partículas abrasivas del papel de lija, tiempo y fuerza de lijado, y uso de agentes lubricantes, como agua o etilenglicol.

El lijado y el granallado de la superficie mejoran la adhesión aumentando la rugosidad, con lo que se promueve el anclaje mecánico, además de aumentar el área superficial efectiva. Otro efecto de los tratamientos abrasivos es que dejan una superficie libre de contaminación. En general, este tipo de tratamientos mecánicos para la preparación superficial de laminados epoxi/fibra de carbono tiene los siguientes efectos [*Parker 1982, Wingfield 1993*]:

- Aumento de la rugosidad.
- Aumento de la energía superficial.
- Reducción o eliminación de la contaminación superficial.
- Aumento de la resistencia a cizalladura en uniones de solape simple.
- Cambio en el modo de fallo de las uniones, que pasa de ser adhesivo (en los sustratos sin tratar) a cohesivo a medida que aumenta la limpieza de la superficie.

Un inconveniente de este tratamiento, tanto manual como automático, es que daña las fibras del material compuesto.

Boerio y colaboradores comprobaron la influencia del tipo de partícula en el granallado [*Boerio 2006*]. Utilizando partículas de diferente naturaleza con el mismo diámetro se obtiene valores muy diferentes de las componentes dispersiva y polar de la energía superficial, aunque el valor total es aproximadamente igual. Los autores atribuyen estas variaciones a la diferente forma de las partículas. En ambos casos, la energía superficial aumenta considerablemente, incluso cuando se aplica un factor de rugosidad para corregir las medidas de los ángulos de contacto utilizadas para calcularla. Con esta corrección, se pretende evaluar los cambios en la composición química de la superficie, despreciando el efecto de la rugosidad. Con esto concluyeron

que la energía superficial aumenta tanto por cambios morfológicos como químicos de la superficie, éstos últimos debidos a la eliminación de contaminantes y otros factores como la introducción de radicales libres.

I.2.3.2. Tejido pelable (*peel ply*)

El *peel ply* o tejido pelable fue desarrollado originalmente para mantener limpia la superficie de los materiales compuestos durante su almacenamiento [Wingfield 1993], pero debido a su bajo coste y facilidad de uso, se ha convertido en el tratamiento superficial más utilizado en la industria de los materiales compuestos para su unión, pintado o revestimiento [Bénard 2005]. Consiste en colocar un tejido (*ply*) sobre una de las caras del laminado después de apilar todas las capas de preimpregnado. Durante el ciclo de curado, esta capa se impregna con la matriz polimérica del compuesto. Al final del proceso de fabricación, la eliminación del *peel ply* origina una superficie rugosa y limpia, cuya topografía es el negativo del tejido utilizado (figura I.8).

Existe una gran variedad de tejidos pelables, dependiendo del tipo de polímero y su textura. Esto da lugar a superficies con diferente rugosidad y diferente composición química, lo que modifica además la energía libre de las superficies tratadas. Los polímeros que se utilizan de forma más habitual son poliamida, poliéster y nylon. Bénard y colaboradores estudiaron el efecto de diferentes tejidos de poliamida y poliéster [Bénard 2005]. Con respecto a la composición química, los *peel plies* de poliamida crean grupos polares en la superficie, mientras que los de poliéster dan lugar al predominio de los grupos apolares. Debido a que las matrices poliméricas tienen carácter apolar, los tratamientos superficiales frecuentemente tienen como objetivo potenciar la parte polar del material para mejorar la adhesión química. Por este motivo los *peel plies* de poliamida permiten obtener mayor resistencia de las uniones adhesivas. Con respecto a la textura, la adhesión aumenta con la rugosidad. Sin embargo, una vez que la intercara ya no es la parte más débil de la unión y el fallo se produce de forma cohesiva en el sustrato, mayores incrementos de rugosidad ya no afectan a la resistencia de la unión.

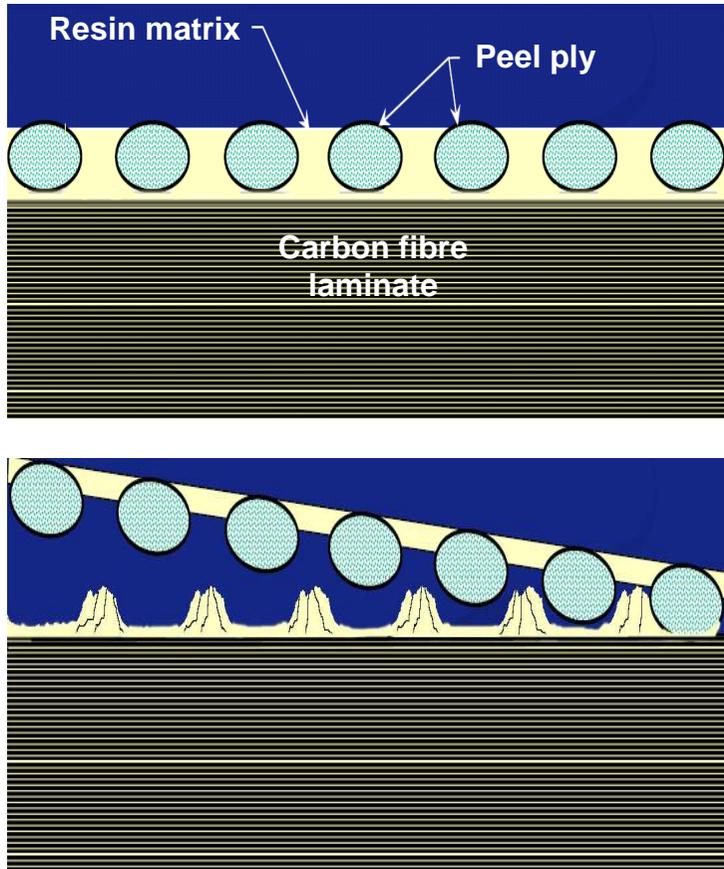


Figure I.8. Scheme of the effect of the peel ply removal from the composite surface.

Flinn y Phariss hicieron un estudio similar, utilizando en su caso *peel plies* de poliéster y nylon [Flinn 2006]. La variable de mayor influencia en los resultados fue la composición del tejido, obteniendo mejores resultados con los de poliéster, mientras que la textura y la humedad del *peel ply* apenas afectaban a las propiedades de la unión.

La principal función de los tejidos pelables es proteger las superficies de la contaminación. Por ello se cree que si se dejan colocados hasta justo antes de aplicar el adhesivo, éste se adherirá correctamente puesto que la superficie no estará contaminada. Es cierto que los tejidos pelables protegen a los laminados de la contaminación externa, pero puede ocurrir que sean ellos mismos los que contaminen la superficie. Esto ocurre porque hay tejidos, como los de nylon, a los que se debe aplicar un desmoldeante para

que se puedan arrancar correctamente. En un estudio de la *Federal Aviation Administration* de Estados Unidos [Flinn 2006], se comprobó la dificultad para arrancar *peel plies* de nylon sin desmoldeante sin causar daños en el laminado. En cambio, los de poliéster se arrancan con mucha facilidad sin necesidad de desmoldeante. Los desmoldeantes más habituales son siliconas, aunque también se utilizan compuestos fluorados. Diferentes autores han comprobado la presencia de contaminantes como silicio y flúor [Flinn 2006, Parker 1982] en la superficie de los materiales compuestos tras la eliminación del *peel ply*. Cuando la mejor opción es utilizar un tejido pelable con desmoldeante, una forma sencilla de eliminar la contaminación es realizar un ligero tratamiento abrasivo seguido de una limpieza con disolvente para eliminar los productos de la abrasión y los restos de desmoldeante [Parker 1982].

En el estudio realizado por Flinn y Phariss, se muestran las formas en las que se puede separar un tejido pelable de un laminado (figura I.9) [Flinn 2006]: 1) fractura de la resina epoxi entre el *peel ply* y la primera capa de fibra de carbono, 2) separación por la intercara entre el *peel ply* y el laminado, 3) rotura de las fibras del *peel ply*, dejando restos sobre el laminado, y 4) fallo interlaminar en el laminado. El caso más habitual es el tipo 2. De esta forma, cuando se utilizan desmoldeantes, estos pueden transferirse del *peel ply* a la superficie del laminado, perjudicando la adhesión.

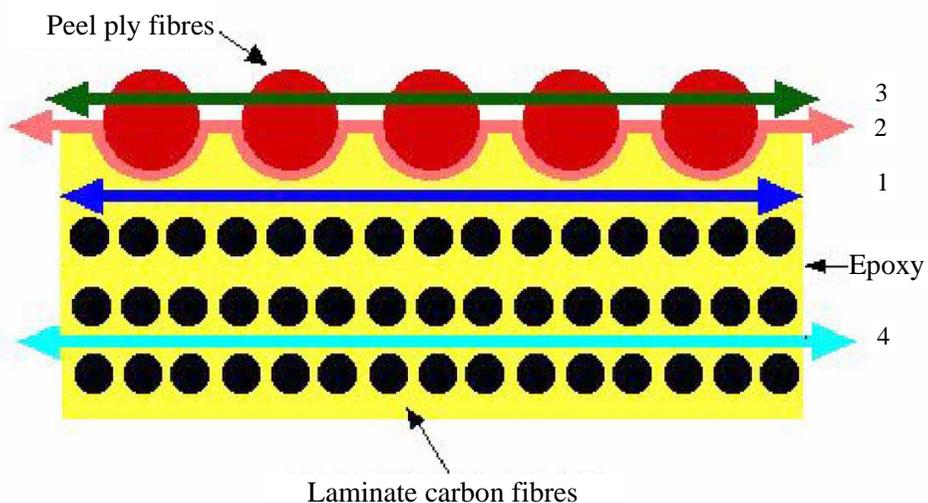


Figure I.9. Possible fracture types in peel ply removal [Flinn 2006].

Uno de los inconvenientes de los tejidos pelables es el tamaño de las crestas y valles que se forman. Si la rugosidad es muy elevada y las crestas se encuentran próximas, puede quedar aire atrapado entre ellas, generando concentraciones de tensiones en la intercara de la unión adhesiva [Bénard 2005, Chin 1996].

I.2.3.3. Plasma

Un plasma es un gas excitado que contiene átomos, moléculas, iones, radicales libres, electrones libres y especies metaestables. La composición del plasma se puede controlar seleccionando el gas a partir del cual se origina, pudiendo utilizarse gases oxidantes, neutros o polimerizables.

El tratamiento mediante plasma se puede realizar a presión atmosférica o baja presión. Los plasmas a presión atmosférica presentan una serie de ventajas con respecto a los sistemas a baja presión. Una de ellas es que no necesitan instalación de gases, ya que el plasma se origina a partir de aire comprimido. Al hacerse a presión atmosférica, el tratamiento no se tiene que llevar a cabo en una cámara, lo que facilita su implantación en un proceso continuo, además de permitir el tratamiento de piezas de gran tamaño. A esto hay que añadir su relativo bajo coste, sus bajos requerimientos de personal y su seguridad medioambiental [Noeske 2004]. En este tipo de sistema, los constituyentes del plasma son expulsados a través de un orificio en una boquilla rotatoria [Noeske 2004], según el esquema de la figura I.10.

Un tipo particular de plasma atmosférico es el de descarga corona. En este tratamiento, el plasma se produce por una descarga de energía eléctrica de alto voltaje (normalmente 10-20 kV [Kinloch 1990]) entre dos electrodos, ionizándose el aire que se encuentra entre ellos. Esto da lugar a un plasma con menor densidad de partículas que el plasma atmosférico de baja presión, lo que hace que generalmente se requieran mayores tiempos de tratamiento para conseguir el mismo grado de modificación superficial [Sapieha 1993, Strobel 1995]. Otra diferencia es que el voltaje utilizado en la descarga corona y la temperatura alcanzada son mayores que en el plasma

atmosférico convencional. La descarga corona se usa principalmente para tratar películas de polímeros termoplásticos, generalmente poliolefinas [Kinloch 1990].

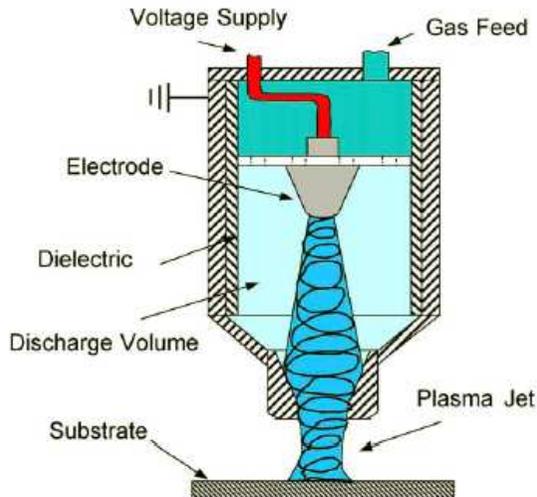


Figure I.10. Scheme of a nozzle for atmospheric plasma treatment [Noeske 2004].

Cuando el tratamiento de plasma se lleva a cabo a baja presión, las principales variables del proceso son: gas utilizado para generar el plasma, presión, flujo de gas, potencia y tiempo de tratamiento. Algunas de estas variables tienen más importancia que otras en las propiedades superficiales obtenidas. Shanahan y Bourgès-Monnier utilizaron un plasma de oxígeno y otro de nitrógeno y encontraron que en ambos casos se producía un importante aumento de la energía de pelado, en especial con el de nitrógeno, a pesar de que el trabajo de adhesión entre el adhesivo y la superficie del material compuesto usado como sustrato apenas aumentaba [Shanahan 1996]. En trabajos realizados por Kim y colaboradores, utilizando también laminados epoxi/fibra de carbono como sustrato, comprobaron que el flujo de gas apenas tiene influencia en la energía libre superficial y la resistencia a cizalladura [Kim 2002, Kim 2003]. La presión de vacío debe situarse entre 400-800 mTorr, ya que con presiones más reducidas la baja intensidad de impacto de los iones sobre la superficie da lugar a un tratamiento poco efectivo, mientras que por encima de 800 mTorr se genera un plasma inestable que

puede dañar la superficie a tratar [Kim 2003]. La energía superficial y la resistencia a cizalladura alcanzan su valor máximo cuando se aplica un tratamiento de 30 segundos, y para tiempos más prolongados empiezan a disminuir progresivamente. La potencia de la fuente de energía resultó ser el parámetro más crítico. Sin embargo, es importante destacar que, excepto para los tratamientos aplicados a potencias demasiado elevadas, el plasma provoca unos incrementos de aproximadamente el 150 % de la energía libre superficial y el 130 % de la resistencia a cizalladura, con respecto a las superficies sin tratar.

Kim y colaboradores realizaron además una comparación entre el tratamiento con plasma a baja presión y a presión atmosférica [Kim 2003]. Los parámetros que se pueden modificar en este último caso son la distancia de la boquilla a la superficie de la muestra a tratar, el flujo de gas, la potencia y el tiempo de tratamiento. La distancia óptima desde la boquilla al sustrato en este trabajo [Kim 2003] varía entre 4 y 7 mm, dependiendo de los valores de los otros parámetros de tratamiento. Cuando la boquilla se encuentra a más de 9 mm de la superficie de la muestra, la energía libre superficial y la resistencia a cizalladura disminuyen bruscamente, debido a que las partículas del plasma no consiguen alcanzar la muestra. La potencia de la fuente de energía necesaria para conseguir las mejores propiedades es de 120-140 W, considerablemente mayor que con el plasma a baja presión, que era de 10-30 W. Mayores potencias generan plasmas inestables que pueden dañar la superficie del material compuesto. Con esta potencia de tratamiento, el tiempo necesario para alcanzar la máxima energía libre superficial es de 30 segundos, mientras que la energía de cizalladura sigue aumentando hasta 1 minuto. Tiempos más prolongados provocan un elevado calentamiento de la superficie, que alcanza la temperatura de transición vítrea de la matriz tras 15 minutos de tratamiento, con la consiguiente pérdida de propiedades.

Noeske y colaboradores también comprobaron que las propiedades que más influyen en la resistencia a cizalladura de uniones adhesivas de diferentes polímeros son el tiempo de tratamiento y la distancia entre el sustrato y la boquilla, mientras que el flujo de gas y el voltaje no son tan relevantes [Noeske 2004]. Es importante destacar además que utilizando los parámetros de tratamiento óptimos, con el plasma de baja

presión no se consiguen alcanzar valores de energía libre superficial ni resistencia a cizalladura tan elevados como con el plasma atmosférico [Kim 2003]. Esto coincide con los resultados obtenidos por Iqbal y colaboradores, utilizando en su caso sustratos de PEEK [Iqbal 2010].

Con respecto a la modificación topológica del sustrato, el plasma a baja presión genera mayor rugosidad que el aplicado a presión atmosférica, demostrando que en este caso los mecanismos de adhesión por adsorción y enlace químico, promovidos por la modificación química de la superficie, tienen más influencia que el anclaje mecánico.

En resumen, las ventajas de la aplicación de un tratamiento con plasma son [Kinloch 1990]:

- Limpieza: las especies excitadas pueden tener energía suficiente para desplazar contaminantes de bajo peso molecular presentes en la superficie. El proceso de desplazamiento puede estar precedido por la degradación de la contaminación por parte del plasma.
- Degradación y ablación: el plasma puede causar degradación de regiones de la superficie del sustrato polimérico y conducir a la eliminación de material de la superficie. Los plasmas de aire y oxígeno tienen una marcada tendencia a causar degradación y ablación, comparados con los plasmas de gases inertes como helio y argón. Algunos polímeros, como el polietilentereftalato, son más propensos a estos efectos que otros, como las resinas termoestables.
- Entrecruzamiento: la superficie del polímero se puede entrecruzar, aunque en la mayoría de los polímeros este efecto es marginal. Sin embargo, el etileno y sustratos poliméricos insaturados tienen tendencia a entrecruzarse.
- Oxidación: el plasma a menudo da lugar a la introducción de grupos polares, como grupos carboxilo, en regiones de la superficie del sustrato. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) ha confirmado que esto puede ocurrir incluso cuando se emplean gases inertes o flúor.

- Polimerización e injerto químico (*grafting*) en la superficie del sustrato: el plasma puede inducir la polimerización de un constituyente de la fase gaseosa y provocar la deposición de una delgada capa polimérica sobre el sustrato. Esta capa puede injertarse sobre el sustrato. La mayoría de los vapores orgánicos, organosiliconas y organometálicos, tienden a formar capas poliméricas cuando están sometidos a descarga de plasma de baja presión. También es posible que algunas de las especies gaseosas procedentes de la limpieza y ablación de la superficie puedan por consiguiente polimerizar y redepositarse como una capa polimérica sobre el sustrato.
- Implantación iónica: el plasma puede hacer que átomos externos se implanten en las regiones de la superficie del sustrato y estos átomos pueden ayudar a la adhesión o perjudicar la resistencia y durabilidad de la unión. La implantación iónica también se puede usar para crear una intercara de propiedades intermedias entre las del sustrato y el adhesivo.

I.2.3.4. Láser

Se ha comprobado que el láser de excímero, con radiación ultravioleta, es una técnica de tratamiento superficial efectiva para mejorar la unión adhesiva de polímeros y sus materiales compuestos. Durante la interacción de la radiación láser ultravioleta con los polímeros, la absorción de los fotones provoca excitación electrónica y/o vibracional de los grupos cromóforos de los materiales orgánicos. La energía absorbida queda confinada en una pequeña región de la superficie, que está determinada por la profundidad de penetración óptica. De hecho, ésta es una de las ventajas de usar radiación ultravioleta: al producirse la absorción de energía láser en una capa delgada de la superficie, el interior del material permanece prácticamente inalterado [Galantucci 1996]. El transporte de energía óptica absorbida depende del acoplamiento electrónico, el tiempo de vida y la densidad de estados excitados originados por los cromóforos en el material polimérico [Frerichs 1995]. La interacción entre la radiación láser y el material es parcialmente térmica y parcialmente fotoquímica. La predominancia de uno

u otro efecto depende de la intensidad del láser, que puede ser inferior o superior al umbral de ablación de la superficie, y da lugar a diferentes fenómenos de interacción [Frerichs 1995]:

- Cuando el tratamiento con láser de excímero se realiza por debajo del umbral de ablación del material, induce cambios fotoquímicos que afectan a la composición de la superficie. Diferentes parámetros del láser, como la longitud de onda, la intensidad del láser, la naturaleza del gas ambiental o el número de pulsos pueden variarse para modificar las características de la superficie tratada, ya que el tratamiento induce la formación de especies químicas polares (grupos hidroxilo, carboxilo, peróxido, etc.). También se modifica la estructura molecular, la energía superficial y el potencial de reacción y eléctrico de la superficie polimérica. Por lo tanto, el uso de un tratamiento con láser por debajo del umbral de ablación induce una mejora de la adhesión principalmente a través de parámetros termodinámicos y químicos.
- Cuando el tratamiento con láser se lleva a cabo por encima del umbral de ablación de la matriz polimérica, se induce la eliminación parcial o completa del polímero, dependiendo de los parámetros seleccionados. Además, se puede conseguir eliminar selectivamente la matriz de materiales compuestos de matriz polimérica sin dañar las fibras de refuerzo. Este efecto se puede conseguir con parámetros específicos del láser: por encima del umbral de ablación de la matriz polimérica y por debajo del umbral de ablación de la fibra. En el caso de materiales compuestos de matriz epoxi con fibra de carbono, la densidad de energía del láser tendría que estar comprendida entre 40 mJ/cm^2 (umbral de ablación de la resina epoxi) y 400 mJ/cm^2 (umbral de ablación de la fibra de carbono) [Bénard 2006].
 - Ligeramente por encima del umbral de ablación de la matriz, la energía del láser rompe las cadenas poliméricas de la superficie. La fuerza conductora para la ablación es un gran aumento en el volumen específico de los fragmentos generados comparado con el volumen de la cadena polimérica a

la que sustituyen. El material arrancado por ablación se elimina de la superficie durante los primeros nanosegundos de un pulso láser.

- Para energías mucho mayores que la umbral, hay una contribución térmica adicional que se añade a la contribución fotoquímica y contribuye a la profundidad de ablación. La morfología de la superficie pasa de rugosa a lisa al inicio de la degradación térmica, debido a un calentamiento acumulativo y fusión transitoria.

Diferentes autores han obtenido importantes aumentos de la resistencia de uniones adhesivas al realizar un tratamiento superficial de CFRP con un láser de KrF, de longitud de onda 248 nm y densidad de energía entre 0,1-1 J/cm² [Bénard 2006, Galantucci 1996, Man 1998]. Los mejores resultados se consiguen seleccionando los parámetros del tratamiento de forma que la densidad de energía se encuentre por encima del umbral de ablación de la matriz y por debajo del de la fibra de refuerzo. De este modo, se produce una eliminación selectiva de la capa superficial del polímero sin causar degradación de las fibras, que quedan expuestas en la superficie, mejorando el anclaje mecánico [Bénard 2006, Man 1998]. También se ha encontrado un caso en el que, a pesar de utilizar el mismo láser y condiciones de tratamiento similares, la resistencia a cizalladura de uniones a solape de sustratos tratados con láser es similar o incluso inferior a la resistencia con sustratos sin tratar. Los autores atribuyen estos resultados a dos efectos opuestos causados por el tratamiento con láser: la eliminación de grupos polares y la creación de microporosidad en la superficie [Hartwig 1997].

Aunque la densidad de energía es quizá el parámetro con mayor influencia en los resultados obtenidos, hay otros que también son importantes. Por ejemplo, Laurens y colaboradores publicaron que, aunque la densidad de energía láser absorbida sea similar, las propiedades superficiales que se obtienen no son las mismas cuando se utilizan láseres con diferente longitud de onda [Laurens 2000]. En cambio, parece que la atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento no influye demasiado en el resultado, según una investigación publicada por Hartwig y colaboradores [Hartwig 1997]. En este trabajo, realizaron tratamientos de material compuesto epoxi/fibra de

carbono en atmósferas de aire, nitrógeno y dióxido de carbono y no observaron diferencias en función del gas empleado. Bénard y colaboradores analizaron la influencia del número de pulsos en los resultados obtenidos: con 1 pulso se elimina la contaminación superficial, al aumentar el número de pulsos se produce una modificación química de la superficie; pero, a partir de 4 pulsos, la relación O/C se mantiene constante. Sin embargo, la resistencia máxima se obtiene con un tratamiento de 400 pulsos, lo que se debe probablemente al aumento de rugosidad por la modificación morfológica [Bénard 2006].

En resumen, los principales fenómenos que se observan debido al tratamiento superficial de polímeros con láser de excímero son [Bénard 2006, Frerichs 1995, Galantucci 1996, Laurens 2000, Lippert 1997, Man 1998, Rotel 2000]:

- Limpieza superficial por eliminación de contaminantes y capas débiles de rotura preferente.
- Modificación de la composición química de la superficie creando grupos polares.
- Cambio de la morfología superficial mediante la introducción de rugosidad uniforme, que favorece el anclaje mecánico.
- Aumento de la homogeneidad de la superficie.

Para concluir este apartado, en la tabla I.4 se resumen las principales características de estos cuatro tratamientos superficiales.

Table I.4. Main characteristics of the surface treatments described above.

SURFACE TREATMENT	Abrasion / grit blasting	Peel ply	Plasma	Laser
Mechanism of adhesion	Mechanical interlocking	Mechanical interlocking (adsorption)	Adsorption Chemical bonding	Adsorption Chemical bonding (mechanical interlocking)
Effects	Increase of roughness Cleaning Increase of SFE ¹ and LSS ²	Avoids surface contamination Increase of roughness Increase of SFE and LSS	Cleaning Creation of polar groups Increase of SFE and LSS	Cleaning Creation of polar groups Increase of SFE and LSS Increase of roughness
Previous preparation	No	No	Optional	Optional
Later cleaning	Yes	Optional	No	No
Drawbacks	Damage to carbon fibres	Failure mode: mainly adhesive	High cost	High cost

¹ Surface free energy

² Lap shear strength

I.3. ADHESIVOS

Las propiedades adhesivas de algunas sustancias se conocen desde hace miles de años. Desde la prehistoria el hombre ha empleado diferentes sustancias naturales, como resinas de plantas y árboles, con aplicaciones adhesivas. Incluso hay pruebas de que seleccionaban diferentes sustancias y las modificaban dependiendo de las propiedades que necesitaban obtener, añadiendo por ejemplo arcilla o cera de abeja [Regert 2004, Wadley 2005]. Sin embargo, la ciencia y tecnología de la adhesión y los adhesivos no ha progresado significativamente hasta mediados del siglo XX, en la década de los 40 [Kinloch 1990]. En esa época, la Segunda Guerra Mundial constituyó un fuerte impulso para el desarrollo de diferentes tecnologías, entre ellas, la Ciencia de los Polímeros, estrechamente relacionada con los adhesivos. Desde entonces, se han llevado a cabo grandes avances en la tecnología de los mismos. Actualmente, la investigación ha avanzado en sus objetivos. Ahora ya no se busca simplemente conseguir uniones resistentes; eso, en numerosos casos, ya se ha logrado. Los objetivos son mejorar la durabilidad en todo tipo de ambientes agresivos, junto con una elevada tenacidad y, en algunos casos particulares, comportamiento adecuado a temperaturas relativamente altas [Allen 2003].

Existe una gran variedad de adhesivos, que se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios: aplicación, estabilidad a alta temperatura, método de curado, etc. Uno de los más utilizados se basa en la composición química. La norma ASTM D4800 (*Standard guide for classifying and specifying adhesives*) divide los adhesivos en 10 familias genéricas: anaeróbicos, cianoacrilatos, caseínas, epoxis, termofusibles (*hot-melts*), melamina-formaldehídos, fenol-formaldehídos, acrílicos, poliuretanos y siliconas. Entre los diferentes adhesivos que se utilizan con aplicaciones estructurales, destacan las resinas epoxi por su buena combinación de propiedades mecánicas, resistencia térmica y química y buena adhesión a muy diferentes sustratos.

A continuación se describen brevemente las principales características de las familias de adhesivos más importantes [Fisher 2005]:

- **Adhesivos acrílicos termoestables:** son adhesivos de dos componentes que forman uniones tenaces y flexibles entre una amplia variedad de materiales. Tienen buenas propiedades mecánicas en un rango de temperaturas desde -110 hasta casi 150 °C. En uniones de sustratos poliméricos la resistencia a cizalladura alcanza los 7 MPa, mientras que con sustratos metálicos varía entre 20 y 35 MPa. Presentan mejor resistencia a impacto y pelado que la media. No requieren una preparación superficial muy rigurosa.
- **Adhesivos anaeróbicos:** son adhesivos de un componente que curan en ausencia de oxígeno. Su principal aplicación es como sellante en uniones mecánicas. Se usan generalmente con materiales metálicos, pero también existen formulaciones adaptadas para unir elementos plásticos. La necesidad de una superficie extremadamente limpia no es crítica para la mayoría de los adhesivos anaeróbicos.
- **Cianoacrilatos:** son adhesivos termoplásticos de un componente que curan rápidamente a temperatura ambiente en presencia de humedad, aunque un ambiente excesivamente húmedo evita que curen correctamente. La línea de unión debe ser delgada, ya que con espesores elevados de adhesivo no se completa el curado en el centro. Generalmente son frágiles, por lo que presentan baja resistencia a pelado e impacto. Son adecuados para unir materiales rígidos y no porosos. Son susceptibles a degradación por humedad y no se recomienda su uso por encima de 70 °C. En general, para preparar las superficies es suficiente una ligera abrasión seguida de limpieza con alcohol.
- **Epoxi:** son termoestables de uno o dos componentes, que pueden curar con una amplia variedad de entrecruzantes. Son muy utilizados por sus buenas características de mojado y su capacidad de adhesión a muchos tipos de sustratos. Los adhesivos epoxi sin modificar son frágiles, experimentan baja contracción durante el curado y presentan elevada resistencia a fluencia. No requieren demasiada preparación superficial, en general una limpieza con disolventes suele ser suficiente.

- **Poliimidas:** pueden ser termoplásticos o termoestables, y destacan por su capacidad de retener propiedades mecánicas a elevada temperatura, pudiendo alcanzar una resistencia a cizalladura de 18,6 MPa a casi 290 °C. Esto hace que sean apropiados para unir materiales metálicos y compuestos. Las poliimidas termoestables se usan principalmente en aeronáutica por su resistencia a temperaturas extremas y resistencia estructural, que se consiguen tras procesos de curado prolongados bajo presión a elevadas temperaturas. Las formulaciones termoplásticas se utilizan en la industria de encapsulado electrónico. Las poliimidas requieren una cuidadosa preparación superficial de los sustratos para conseguir las mejores prestaciones, siendo necesaria una superficie excepcionalmente limpia.
- **Poliuretanos:** son adhesivos versátiles con muy diferentes formulaciones, de uno y dos componentes. Dan lugar a una intercara flexible y tenaz entre dos sustratos. Su campo de aplicación son las uniones en las que se requiere flexibilidad así como una elevada estabilidad química y térmica, mientras que no son apropiados para unir materiales rígidos. También son una buena opción para unir materiales de baja energía superficial. Los adhesivos de poliuretano pueden alcanzar resistencias a cizalladura de hasta 21 MPa a temperatura ambiente. A temperaturas criogénicas presentan un excelente comportamiento, pudiendo superar los 35 MPa de resistencia a cizalladura a -73 °C, siendo superados solamente por las siliconas, que son considerablemente más caras. En cambio el comportamiento a elevada temperatura está limitado a menos de 150 °C. Aunque en general su resistencia química y ambiental no es tan buena como la de los adhesivos epoxi y acrílicos, se comportan de manera excelente en agua, ácidos y productos químicos orgánicos.
- **Adhesivos sensibles a la presión (PSA, *pressure-sensitive adhesives*):** son adhesivos sin disolventes que no requieren mezclado ni energía de activación. Las propiedades, como la resistencia a cizalladura o a pelado, dependen del polímero base, que puede ser caucho, acrílico y silicona. El fallo de la unión se suele evaluar mediante ensayos de pelado debido a que a menudo se aplican sobre un adherente flexible. El principal inconveniente de estos adhesivos es la pérdida de propiedades

por el envejecimiento. En general la limpieza de los sustratos es suficiente, aunque en algunos casos se requiere algún tratamiento adicional de preparación superficial.

- **Siliconas:** son los adhesivos que funcionan mejor con sustratos de baja energía superficial, debido a su baja tensión superficial. Se presentan en diferentes formatos, de uno o dos componentes. Generalmente son más caros que los adhesivos epoxi y poliuretano de propiedades similares, pero presentan mayor adhesión, menor contracción de curado y son poco sensibles al envejecimiento. Las uniones con adhesivos de silicona tienen resistencia a cizalladura moderada, del orden de 3,5 MPa, pero destacan por sus propiedades térmicas (se pueden utilizar entre -100 y 315 °C) y su capacidad para formar uniones tenaces con prácticamente cualquier adherente. La preparación superficial es importante, ya que se requiere buena mojabilidad.
- **Adhesivos termofusibles (*hot-melts*):** se aplican utilizando una pistola de calor o elemento similar de calentamiento para fundir un termoplástico y aplicarlo sobre los sustratos a unir. Los materiales que se suelen utilizar como *hot-melts* son poliamidas, poliolefinas, poliésteres, uretanos y etileno vinil alcohol. Aunque sirven para unir muchos tipos de materiales, se utilizan sobre todo con sustratos de base madera. Presentan buenas características de mojado a temperaturas de fusión relativamente bajas. En general la máxima temperatura de trabajo son 120 °C, y no funcionan bien en presencia de disolventes. Las superficies a unir deben ser porosas y estar limpias y secas.

A modo comparativo, en la figura I.11 y la tabla I.5 se muestran la resistencia a cizalladura y la contracción volumétrica durante el curado, respectivamente, de algunos de estos adhesivos.

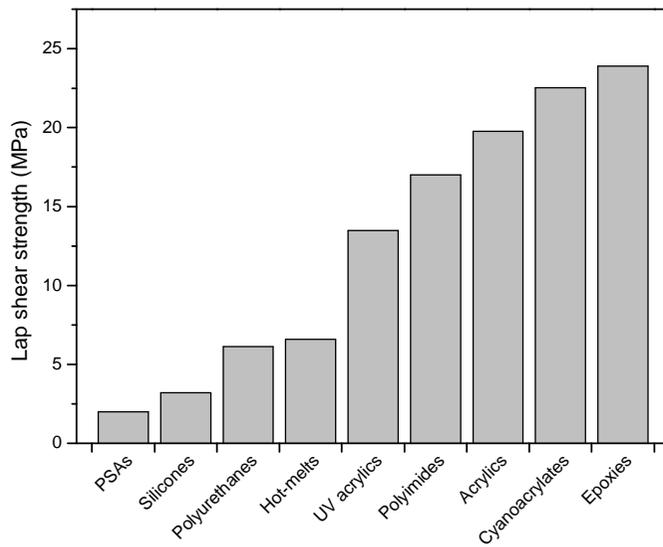


Figure I.11. Lap shear strength of solvent-cleaned plain carbon steel joints with different adhesives [Fisher 2005].

Table I.5. Volume shrinkage of common adhesives [Schneberger 1985].

Adhesive type	Percent shrinkage
Acrylics	5-10
Anaerobic	6-9
Epoxies	4-5
Urethanes	3-5
Polymide hot-melts	1-2
Silicones	< 1

I.3.1. Resinas epoxi

Las resinas epoxi son uno de los polímeros termoestables más utilizados por su gran versatilidad. Dependiendo de la estructura química del entrecruzante y las condiciones de curado, es posible obtener un amplio rango de propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Por ello, se usan en una gran variedad de aplicaciones, como recubrimientos protectores, adhesivos para unir una gran variedad de sustratos, y matrices de materiales compuestos. Además, durante el curado no emiten volátiles y la contracción que se produce es baja [May 1988].

El monómero epoxi más común se obtiene a partir de la reacción de 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A) y 1-cloro-2,3-epoxipropano (epiclorhidrina) en presencia de hidróxido de sodio. La estructura del producto obtenido, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, figura I.12), depende de la estequiometría de la mezcla de reactivos. Normalmente el DGEBA tiene valores de n (grado de homopolimerización) entre 0,03-10 [Pascault 2010].

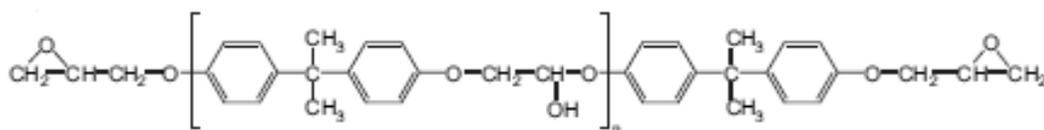


Figure I.12. DGEBA.

La estructura de las resinas epoxi es una red tridimensional, que se consigue mediante una reacción de poliadición en la que se utiliza un entrecruzante, o por homopolimerización con ayuda de un catalizador. Dependiendo de los requerimientos de procesado y las propiedades finales de la resina, se puede seleccionar entre un amplio rango de entrecruzantes, que se clasifican en 6 grupos [Petrie 2006]:

- Aminas alifáticas y aminas alifáticas modificadas.
- Poliamidas.

- Aminas aromáticas y aminas aromáticas modificadas.
- Anhídridos.
- Catalizadores base imidazol.
- Polisulfuros y mercaptanos.

Las aminas son uno de los entrecruzantes más utilizados para resinas epoxi. Las aminas aromáticas se utilizan principalmente en materiales compuestos, aunque también en adhesivos. Dan lugar a resinas epoxi con buena resistencia al calor y los ácidos. Las principales ventajas de las aminas aromáticas con respecto a las alifáticas son una mayor vida útil de la mezcla epoxi/amina y mayor resistencia química. El principal inconveniente es que son sólidas a temperatura ambiente y, por tanto, generalmente requieren calor tanto para el procesado como el curado [Petrie 2006]. En la tabla I.6 se recogen algunas propiedades de una resina epoxi de base DGEBA curada con metilendianilina, que es una amina aromática muy utilizada.

Table I.6. Properties of a standard DGEBA resin cured with methylene dianiline [Petrie 2006].

Property	Value
Viscosity at 70 °C	100 cP
Heat distorsion temperature	157 °C
Flexural strength	117 MPa
Flexural modulus	2.27 GPa
Compressive strength	220 MPa
Tensile strength	56 MPa
Ultimate elongation	3.8 %
Izod impact strength	0.534 J/cm
Hardness (Rockwell M)	106

I.3.2. Adhesivos epoxi reforzados

El principal inconveniente de los adhesivos epoxi es su elevada fragilidad. Presentan un valor de tenacidad a la fractura entre 0,6-1,5 MPa·m^{1/2} [Francis 2005, Johnsen 2005, Salazar 2007], mucho más baja que la de los polímeros termoplásticos. Por citar un ejemplo, un copolímero en bloque etileno-propileno a -120 °C tiene una tenacidad de 4,1 MPa·m^{1/2}. Para aumentar su tenacidad existen diferentes alternativas, como la modificación química del monómero epoxi para hacerlo más flexible, el incremento del peso molecular del precursor epoxídico, la reducción de la densidad de entrecruzamiento de la matriz o la incorporación de una nueva fase, polimérica o inorgánica, en la matriz epoxi. De todas ellas, los mejores resultados se han obtenido con la introducción de un tercer componente en la resina, ya sea polimérico o inorgánico.

La adición de partículas elastoméricas provoca importantes aumentos de la resistencia a impacto de los adhesivos epoxi [Barcia 2004, Behera 2005, Chikhi 2002, Kumar 2005] y de su tenacidad [Chikhi 2002, Rezaifard 1994]. Además, incrementa la resistencia [Barcia 2004, Behera 2005, Chikhi 2002, Rezaifard 1994] y la energía de fractura en modo I y II [Hayes 2002, Kumar 2005] de las uniones adhesivas. Sin embargo, esta modificación de las resinas epoxi reduce su módulo elástico [Barcia 2004, Chikhi 2002] y suele provocar un ligero descenso de su temperatura de transición vítrea [Barcia 2003, Chikhi 2002, Hayes 2002]. Por ejemplo Barcia y colaboradores consiguieron un incremento del 58 % en la resistencia a impacto y 55 % en la resistencia a cizalladura de sustratos de aluminio añadiendo un 10 % de un polibutadieno (NCOTPB), a costa de reducir en un 30 % el módulo de flexión, desde 2,54 a 1,78 GPa [Barcia 2004]. Chikhi y colaboradores analizaron la influencia de la adición de diferentes contenidos de ATBN (copolímero de butadieno y acrilonitrilo con grupos terminales amino), obteniendo aumentos de tenacidad de hasta el 67 % (de 0,9 hasta 1,5 MPa·m^{1/2}) y resistencia a cizalladura de hasta el 78 % (de 9 a 16 MPa). El inconveniente en este caso era una caída de la temperatura de transición vítrea de 7 °C y del módulo elástico del orden del 25 % [Chikhi 2002].

Las partículas inorgánicas, como la sílice o el caolín, también aumentan la tenacidad de los adhesivos epoxi y las uniones adhesivas resultantes partiendo de valores de K_{IC} inferiores a $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ hasta alcanzar más de $2,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [Fellahi 2001, Imanaka 2001]. Debido a su elevada rigidez, la adición de estas partículas también provoca un incremento del módulo de elasticidad del adhesivo del orden del 30 %; sin embargo, la deformación disminuye con el contenido de partículas casi un 25 % [Fellahi 2001].

Otra característica de los adhesivos epoxi es su elevada resistividad eléctrica. En algunas aplicaciones interesa que el adhesivo se comporte como aislante eléctrico; pero, hay otros casos, en los que se unen materiales conductores e interesa que se mantenga la conductividad eléctrica a lo largo de la unión. En los últimos años ha aumentado la preocupación acerca del uso de soldaduras blandas que emplean plomo en aplicaciones como la electrónica. Las soldaduras sin plomo y los adhesivos eléctricamente conductores (ECA, *electrically conductive adhesives*) se consideran las mejores alternativas para sustituirlas. De acuerdo con la clasificación de Ma y colaboradores, para que un adhesivo se considere conductor eléctrico debe tener una resistividad inferior a $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ [Ma 2010]. En los adhesivos epoxi, esta propiedad tiene un valor del orden de $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ [Jia 2002], por lo que debe ser reducida drásticamente para convertirlos en conductores eléctricos. Como se puede ver en la figura I.13, una resistividad inferior a $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ es suficiente para que se produzca disipación de cargas estáticas, mientras que para conseguir apantallamiento electromagnético es necesario reducir hasta $10^2 \Omega\cdot\text{cm}$.

La forma más sencilla de modificar las resinas epoxi para que conduzcan la electricidad es añadir algún tipo de partículas conductoras. El contenido mínimo para que se produzca percolación eléctrica depende del tipo de partícula, su forma y su tamaño, aunque, en general, se encuentra entre el 15-25 % en volumen [Li 2006]. Para aumentar la conductividad eléctrica de las resinas epoxi se pueden añadir, entre otros, partículas de plata, cobre u otros metales, consiguiendo valores de resistividad del orden de 10^{-3} - $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ [Li 2006, Tan 2006], o negro de humo [Cheng 2008, Nývák

2003], que reduce la resistencia desde $9 \cdot 10^4$ hasta $200 \text{ M}\Omega$ con un 25 % de partículas, aumentando además la conductividad térmica.

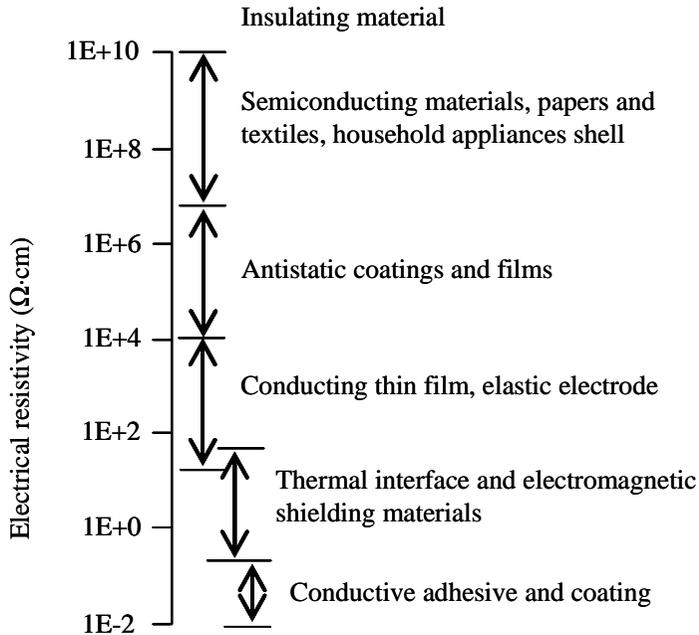


Figure I.13. Typical applications of conducting composites according to their electrical resistivity [Ma 2010].

Con las soluciones que se han comentado, no se consigue solucionar al mismo tiempo los problemas de falta de tenacidad y conductividad eléctrica de los adhesivos. Una alternativa que se empezó a plantear hace algunos años es la introducción de refuerzos conductores nanométricos, que puedan mejorar simultáneamente ambas propiedades, con la ventaja adicional de que las cantidades que sería necesario añadir serían muy pequeñas, menos del 5 % en peso, por lo que el aumento de densidad en el adhesivo epoxi sería mínimo. Una opción muy interesante es el uso de refuerzos nanométricos de carbono, con geometría de fibras y tubos, es decir, las nanofibras y los nanotubos de carbono.

I.4. NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO

Desde que Iijima descubrió los nanotubos de carbono en 1991 [Iijima 1991], estos materiales han despertado un increíble interés en múltiples áreas de la ciencia y la tecnología, debido a sus extraordinarias propiedades. Aunque ya han transcurrido veinte años, cada año se publican más documentos científicos relacionados con su fabricación, caracterización y aplicaciones (fuente: ISI Web of Knowledge).

Las nanofibras de carbono se sitúan a medio camino entre la fibra de carbono convencional y los nanotubos. Aunque sus propiedades no son tan buenas como las de estos últimos, también han despertado bastante interés entre la comunidad científica. En determinadas aplicaciones que no tienen requerimientos mecánicos tan elevados, las nanofibras son una interesante alternativa con la ventaja de un menor coste.

Ambos materiales derivan del grafeno, una forma alotrópica del carbono, que consiste en un plano formado por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes formando hexágonos de un único átomo de espesor. La diferente estructura de los nanotubos y nanofibras de carbono da lugar a sus diferentes propiedades.

I.4.1. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT, *carbon nanotube*) son planos de grafeno enrollados formando cilindros. Pueden estar abiertos o cerrados en sus extremos por medio fullereno. Dependiendo de si el nanotubo está formado por un único cilindro, o por el contrario son dos o más cilindros de grafeno concéntricos, se puede hablar de nanotubos de pared simple, doble o múltiple, respectivamente (figura I.14). Los nanotubos de carbono poseen tres configuraciones cristalográficas ideales distintas, dependiendo de cómo esté enrollada la lámina de grafeno. En la configuración *zig-zag* hay dos enlaces opuestos carbono-carbono en la dirección del tubo y en la configuración *armchair* dos enlaces C-C están orientados en dirección perpendicular al eje. Con cualquier otra orientación de los enlaces C-C se habla de nanotubos de carbono

de configuración *chiral* (figura I.15). La quiralidad de los nanotubos de carbono tiene una gran importancia en sus propiedades eléctricas, determinando su carácter metálico o semiconductor [Dresselhaus 1995].

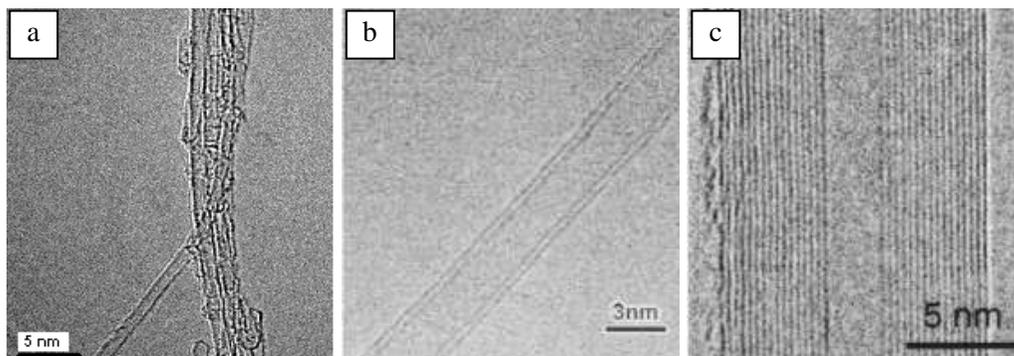


Figure I.14. TEM micrographs of carbon nanotubes: (a) single-walled [Miyagawa 2004], (b) double-walled [Govindaraj 2006], (c) multiwalled [Salvetat 1999].

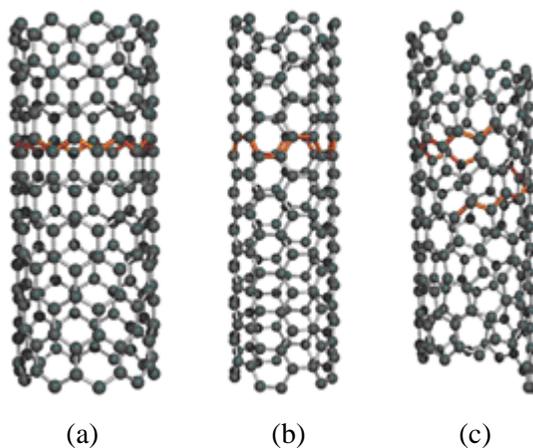


Figure I.15. Structure of carbon nanotubes: (a) zig-zag, (b) armchair, (c) chiral [Grobert 2007].

En general, el diámetro de los nanotubos de carbono oscila entre 1-100 nm y pueden llegar a medir varios milímetros de longitud, lo que hace tengan una relación de forma muy elevada. La longitud, el diámetro y el número de paredes de los nanotubos dependen del método de fabricación y los parámetros seleccionados, como temperatura, flujo y presión de gas, precursor, etc. Así, por ejemplo, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, *single-walled carbon nanotube*) producidos por descarga de arco tienen un diámetro de 1-2 nm, pero su longitud es difícil de determinar debido a que se obtienen formando haces [Journet 1997], al igual que ocurre utilizando la técnica de ablación láser. Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT, *multiwalled carbon nanotubes*) obtenidos mediante descarga de arco tienen en general un diámetro en torno a 10 nm y una longitud de 20 μm , con un número máximo de 20-30 paredes. Estos nanotubos presentan un alto grado de cristalinidad y menos defectos que los MWCNT producidos por otros métodos, como por ejemplo la deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapour deposition*) [Grobert 2007]. Por tanto, los nanotubos generados por este último método están menos derechos y en algunos casos, dependiendo del catalizador, puede observarse incluso un crecimiento en espiral [Lau 2006]. Los MWCNT sintetizados mediante CVD pueden alcanzar 1 mm de longitud y tienen diámetros de hasta 100 nm, con un número de paredes que va desde 3 hasta más de 100 [Grobert 2007]. La electrolisis es un método menos común para la producción de nanotubos de carbono, de hecho no se han observado SWCNT producidos con este método. Los MWCNT producidos por electrolisis, que tienen diámetros de 10-20 nm, con 10-15 paredes y una longitud estimada mayor que 500 nm, se obtienen normalmente en haces enredados que también contienen carbono amorfo, partículas esféricas de carbono y partículas de metal encapsuladas. Esto ocurre frecuentemente, ya que todos los métodos que se pueden utilizar para producir nanotubos de carbono requieren un catalizador metálico, excepto la descarga de arco para sintetizar MWCNT [Grobert 2007]. Por tanto, es muy habitual que entre los nanotubos sin tratar se encuentren partículas de catalizador encapsuladas, así como subproductos de la fabricación, como carbono amorfo.

Una de las propiedades más características de los nanotubos de carbono es el módulo de Young. Su valor está muy influenciado por diferentes variables como el número de paredes, diámetro, presencia de defectos, etc. Esto hace que el rango de valores que se pueden obtener sea muy amplio. Además, hay otro factor importante a tener en cuenta, que es la problemática que existe en la determinación de las propiedades de los nanotubos de carbono, que amplía aún más el rango de valores que se pueden encontrar en la bibliografía, y se puede atribuir a los siguientes motivos [Shokrieh 2010]:

- Falta de técnicas de medida directa apropiadas a escala nanométrica.
- Grandes limitaciones en el tamaño de muestra.
- Incertidumbre en los datos obtenidos mediante medidas indirectas.
- Técnicas de preparación de las muestras de ensayo no adecuadas y falta de control sobre el alineamiento y la distribución de nanotubos.

Dicho esto, es evidente que es muy difícil dar un único valor para cualquiera de las propiedades de los nanotubos de carbono. Las principales propiedades mecánicas que los caracterizan son el módulo de Young y la resistencia a tracción. En un artículo de revisión bibliográfica de Thostenson y colaboradores [Thostenson 2001] recogen valores de módulo que van desde 270-950 GPa y 320-1470 GPa para cuerdas de nanotubos de pared múltiple y simple, respectivamente, hasta 1,26 ó 1,8 TPa para nanotubos de pared múltiple aislados, dependiendo de la técnica de medida. En la revisión bibliográfica realizada por Grobert destacan las diferencias entre métodos de fabricación [Grobert 2007]: mientras que el módulo de Young de MWCNT fabricados por CVD es de 10-50 GPa [Salvetat 1999], cuando se fabrican por descarga de arco esta propiedad alcanza un valor de 1,28 TPa [Wong 1997]. La resistencia a tracción medida es de 11-63 GPa o 13-52 GPa para cuerdas de MWCNT y SWCNT, respectivamente [Thostenson 2001]. Quizá el valor más alto de esta propiedad es el que han medido Demczyk y colaboradores en nanotubos de pared múltiple individuales: 150 GPa [Demczyk 2002].

Según estimaciones teóricas, la conductividad térmica de los nanotubos de carbono a temperatura ambiente es de 6600 W/m·K [Berber 2000]. Sin embargo, los valores medidos experimentalmente son muy distintos. Hone y colaboradores obtuvieron un valor del orden de 200 W/m·K para nanotubos de pared simple [Hone 2000], mientras que Kim y colaboradores midieron una conductividad de más de 3000 W/m·K a temperatura ambiente para nanotubos de pared múltiple [Kim 2001]. Esta diferencia de un orden de magnitud en las medidas experimentales se debe a que, en el primer caso, las medidas se realizaron sobre una muestra masiva de nanotubos formando un film, mientras que Kim y colaboradores consiguieron medir la conductividad térmica de un nanotubo individual.

Con respecto a las propiedades eléctricas, Ando y colaboradores midieron la conductividad eléctrica de nanotubos de pared múltiple individuales, obteniendo un valor medio de $1,85 \cdot 10^3$ S/cm [Ando 1999], mientras que Langer y colaboradores determinaron que la conductividad de un haz de nanotubos es del orden de 25 S/cm [Langer 1994]. Su capacidad para transportar corriente eléctrica es superior a 10^9 A/cm² [Wei 2001]. A modo de comparación, es interesante destacar que, aunque la conductividad eléctrica del cobre es superior a la de los nanotubos ($5,8 \cdot 10^5$ S/cm), tanto su capacidad de transporte de corriente eléctrica ($6 \cdot 10^6$ A/cm² [Robertson 2009]) como su conductividad térmica (397 W/m·K) son inferiores.

El área superficial específica de los nanotubos de carbono depende fundamentalmente del número de paredes. Peigney y colaboradores obtuvieron valores entre 1315 m²/g para nanotubos de pared simple y aproximadamente 50 m²/g para nanotubos de pared de 40 paredes. También comprobaron que el área superficial específica disminuye a medida que los nanotubos están agrupados en haces formados por un mayor número de nanotubos [Peigney 2001].

I.4.2. Nanofibras de carbono

El término “nanofibra de carbono” (CNF, *carbon nanofibre*) abarca una amplia variedad de estructuras derivadas del grafeno que tienen en común una gran relación de forma y se diferencian en la forma en que están apilados los planos de grafeno que las forman [Kim 2005, Monthieux 2004]:

- Tipo *platelet*: los planos de grafeno están dispuestos en perpendicular al eje de la nanofibra (figura I.16.a y I.17.a).
- Tipo *cup-stacked*: la nanofibra está formada por planos de grafeno que adoptan disposición troncocónica y están apilados a lo largo de la longitud de la fibra (figura I.16.b y I.17.b).
- Tipo *herringbone*: similar al tipo *cup-stacked*, se diferencian en que la sección transversal de las nanofibras tipo *herringbone* es rectangular, hexagonal o heptagonal, mientras que en el caso anterior es circular (figura I.16.c).
- Tipo *ribbon*: los planos de grafeno se alinean paralelos al eje de la nanofibra (figura I.16.d).

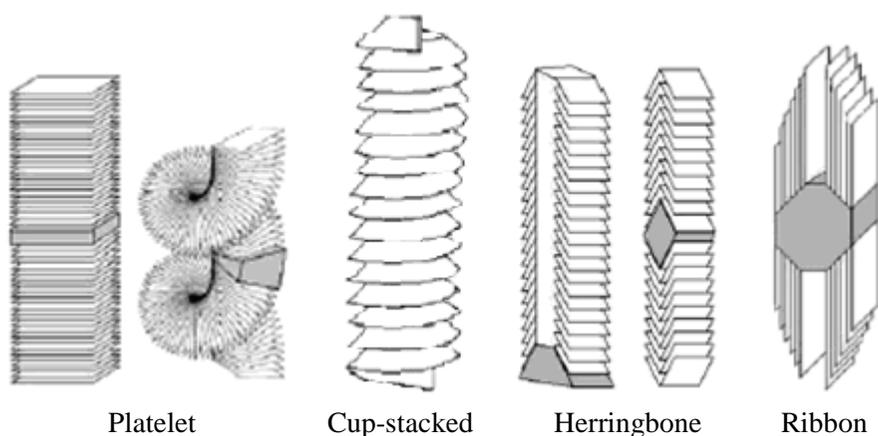


Figure I.16. Scheme of different structures of carbon nanofibres.

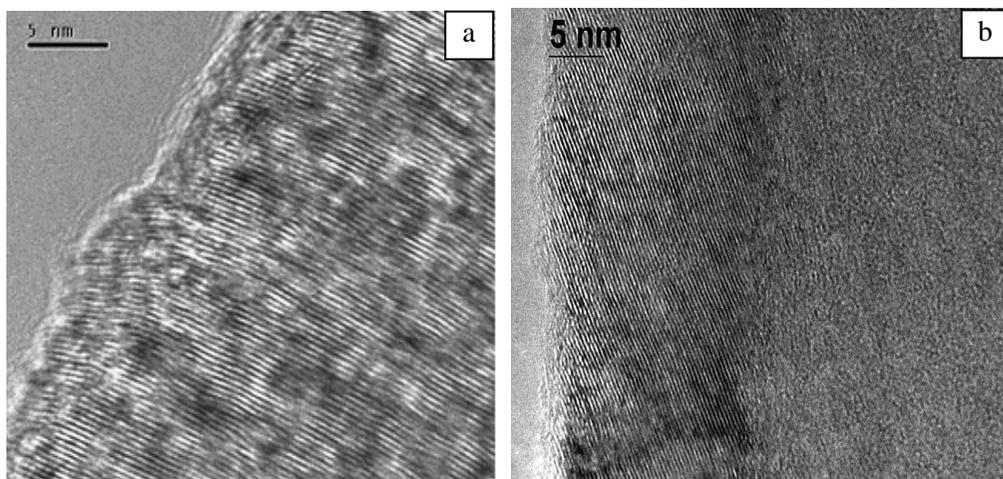


Figure I.17. TEM micrographs of carbon nanofibers with different structure: (a) platelet [Chen 2007a], (b) cup-stacked [Tibbetts 2007].

Las nanofibras de carbono se producen por deposición química en fase vapor de un hidrocarburo o monóxido de carbono sobre la superficie de un catalizador, que puede ser un metal o una aleación metálica [Al-Saleh 2009]. El factor más importante para controlar el crecimiento y, por tanto, las propiedades de las nanofibras de carbono es el catalizador, que debe descomponer catalíticamente la materia prima de carbono y proporcionar elevada solubilidad de carbono [Kim 2005]. Ajustando la composición de las materias primas y las condiciones de fabricación se pueden producir nanofibras con diferente espesor de pared [Tibbetts 2007].

En general, el diámetro de las nanofibras de carbono varía entre algunas decenas y 200 nm, con longitudes que pueden llegar hasta 100 μm [Coleman 2006, Monthieux 2004, Thostenson 2001]. Las propiedades mecánicas dependen mucho de la estructura de las nanofibras y, con la misma estructura, también varían en función del ángulo que formen los planos o troncoconos de grafeno con el eje. Las CNF tipo *platelet* son las que presentan los valores más bajos de módulo y resistencia, debido a que el grafeno presenta sus mejores propiedades en cualquier dirección del plano, pero no en perpendicular a él. El módulo elástico de estas nanofibras no llega a 100 GPa [Chen

2007a], mientras que con otras estructuras puede alcanzar 1 TPa, con resistencias entre 2,5 y 3,5 GPa [Tibbetts 1987].

Con respecto a sus propiedades térmicas y eléctricas, las CNF tienen una conductividad eléctrica entre $20 \cdot 10^4$ S/cm [Endo 2001, Gibson 2005]. La conductividad térmica de las nanofibras de carbono es 1950 W/m-K [Al-Saleh 2009].

La principal ventaja de las nanofibras de carbono con respecto a los nanotubos es el precio. Mientras que las CNF se pueden conseguir desde 2 €/g (Carbon NT&F 21) hasta 13 €/g para pequeñas cantidades (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.), los nanotubos pueden llegar a costar 1900 €/g (Nanolab) aunque su precio varía mucho en función del número de paredes, la pureza, la longitud y la funcionalización. Los más caros son los nanotubos de pared simple y doble. Los MWCNT para investigación pueden costar desde 7,5 hasta 120 €/g (MER Corporation), mientras que, con grado industrial, se pueden adquirir desde 323 €/kg (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.).

En la tabla I.7 se comparan diferentes propiedades de los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple y las nanofibras de carbono.

Table I.7. Comparative data of SWCNT, MWCNT and CNF.

PROPERTY	NANOREINFORCEMENT		
	SWCNT	MWCNT	CNF
Diameter (nm)	1-2 [<i>Journet 1997</i>]	10-100 [<i>Grobert 2007</i>]	Up to 200 nm [<i>Coleman 2006</i> , <i>Monthieux 2004</i> , <i>Thostenson 2001</i>]
Length (µm)	-	0.5-1000 [<i>Grobert 2007</i>]	Up to 100 µm [<i>Coleman 2006</i> , <i>Monthieux 2004</i> , <i>Thostenson 2001</i>]
Young's modulus (GPa)	320-1470 ⁽¹⁾ [<i>Thostenson 2001</i>]	270-950 ⁽¹⁾ [<i>Thostenson 2001</i>] 1260-1800 ⁽²⁾ [<i>Thostenson 2001</i>]	< 100 ⁽⁴⁾ [<i>Chen 2007a</i>] Up to 1000 ⁽⁵⁾ [<i>Tibbetts 1987</i>]
Tensile strength (GPa)	13-52 ⁽¹⁾ [<i>Thostenson 2001</i>]	11-63 ⁽¹⁾ [<i>Thostenson 2001</i>] 150 ⁽²⁾ [<i>Demczyk 2002</i>]	2.5-3.5 ⁽⁵⁾ [<i>Tibbetts 1987</i>]
Thermal conductivity (W/m·K)	200 ⁽³⁾ [<i>Hone 2000</i>]	3000 ⁽²⁾ [<i>Kim 2001</i>]	1950 [<i>Al-Saleh 2009</i>]
Electrical conductivity (S/cm)	-	1.85·10 ³ [<i>Ando 1999</i>] 25 ⁽¹⁾ [<i>Langer 1994</i>]	20-10 ⁴ [<i>Endo 2001</i> , <i>Gibson 2005</i>].
Price (€/g)	Up to 1900	7.5-120	2-13

¹ Rope of CNT² Individual CNT³ Film of CNT⁴ Platelet CNF⁵ Ribbon CNF

I.5. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPOXI CON REFUERZOS NANOMÉTRICOS DE CARBONO

Debido a las extraordinarias propiedades que presentan tanto los nanotubos como las nanofibras de carbono, se está investigando su uso en una gran variedad de aplicaciones, entre las que se incluyen sensores químicos, dispositivos de emisión de campo, supercapacitores o almacenamiento de hidrógeno [Paradise 2007]. Una de las aplicaciones que más interés ha despertado es la utilización de CNF o CNT como refuerzo en diferentes materiales, principalmente polímeros, para generar una nueva clase de materiales compuestos denominados comúnmente nanocompuestos. Estos materiales se caracterizan por tener refuerzos que miden menos de 100 nm en al menos una dimensión. Los refuerzos nanométricos, al igual que los refuerzos micrométricos o convencionales, pueden tener diferente forma y composición. Las nanopartículas, que tienen tres dimensiones nanométricas, suelen ser de naturaleza inorgánica (óxidos de silicio, aluminio, titanio, hierro, carbonato de calcio, etc.), incluyendo nanopartículas metálicas (de plata, platino, oro, etc.). Los nanotubos o nanofibras (de carbono, nitruro de boro, alúmina, etc.) tienen dos dimensiones nanométricas, mientras que el espesor de las nanoláminas, que suelen ser silicatos, es su única dimensión nanométrica.

Los polímeros nanorreforzados tienen diferentes aplicaciones, entre las que destaca su utilización como matriz para materiales compuestos convencionales, dando lugar a materiales multiescalares o multifuncionales, o como adhesivo.

La utilización de refuerzos nanométricos permite obtener propiedades únicas que no se pueden conseguir con los materiales compuestos tradicionales, que son aquellos que tienen refuerzos micrométricos, por diferentes razones [Ash 2004, Schadler 2003]:

- En primer lugar, la adición de nanorrefuerzos no provoca necesariamente una pérdida de ductilidad en los polímeros, ya que, debido a su pequeño tamaño, no actúan como concentradores de tensión. Esto permite que se puedan aumentar la rigidez y la resistencia de un polímero al añadir partículas nanométricas sin

perjudicar o aumentando incluso la ductilidad, lo que provoca además un aumento de la tenacidad.

- Por debajo de un determinado tamaño, muchos refuerzos no dispersan la luz, por lo que es posible fabricar materiales compuestos nanorreforzados de matriz polimérica con propiedades mecánicas mejoradas que mantenga su transparencia óptica.
- Los refuerzos nanométricos tienen una relación superficie/volumen muy alta, lo que da lugar a una gran superficie de contacto matriz/nanorreferzo. Esto hace que las propiedades de la intercara tengan una gran importancia en los materiales compuestos nanorreforzados. Con una adecuada intercara habrá una transferencia de tensión refuerzo-matriz más efectiva, lo que requiere menor cantidad de refuerzo.
- Debido a las mejores propiedades de los refuerzos nanométricos, con respecto a sus homólogos de tamaño micrométrico, se necesitan cantidades inferiores para lograr las mismas o incluso mejores propiedades mecánicas. En general, en los materiales nanocompuestos el contenido de partículas de refuerzo es inferior al 5 % en peso, lo que da lugar a unas mejores propiedades específicas por la menor densidad de los nanocompuestos. Esto también hace que la viscosidad de los polímeros al añadir nanorreforzos no aumente tanto como en el caso de los materiales compuestos tradicionales. Esta característica es de gran importancia durante el procesado.

Con la adición de nanotubos y nanofibras de carbono a las resinas epoxi se esperaba obtener mejoras espectaculares en sus propiedades mecánicas (rigidez, resistencia, tenacidad), térmicas (aumentar la temperatura de descomposición y de transición vítrea y la conductividad térmica) y eléctricas (aumentar la conductividad eléctrica). Sin embargo, en los últimos 10 años, se ha comprobado que las mejoras obtenidas, sobre todo en las propiedades mecánicas, no cumplen las expectativas. Esto se debe fundamentalmente a dos problemas: la dificultad para obtener una dispersión homogénea de los nanorreforzos en la matriz epoxi y la falta de adhesión en la

intercara matriz/refuerzo, que dificulta la transferencia efectiva de tensión de la matriz al refuerzo, requisito indispensable para poder mejorar las propiedades mecánicas. Multitud de investigadores están trabajando para resolver estas cuestiones.

I.5.1. Dispersión

Existen diferentes métodos para la fabricación de materiales compuestos nanorreforzados de matriz polimérica. Las principales técnicas de agitación que se emplean para conseguir una dispersión efectiva son las siguientes:

- Agitación mecánica: es una técnica muy común para dispersar partículas en sistemas líquidos. El grado de dispersión resultante depende de la forma y el tamaño de la hélice y su velocidad de giro. Recientemente está aumentando el uso de agitadores de alta velocidad (3000-20000 rpm) [*Chapartegui 2010, Chen 2006, Chen 2007b, Yaping 2006*].
- Ultrasonicación: la agitación mediante ultrasonidos se puede aplicar directamente con un cabezal sumergido en la mezcla o introduciendo ésta en un baño de ultrasonidos. El primer método es mucho más eficaz, ya que proporciona una alta energía localizada que es muy efectiva para dispersar aglomerados de nanotubos y nanofibras por cavitación [*Gibson 2007*]. Sin embargo, tiene dos inconvenientes: sólo se puede aplicar a pequeños volúmenes y provoca la ruptura de los nanorrefuerzos, reduciendo su relación de forma [*Lu 1996*]. Además, el efecto desenredante de la energía de ultrasonidos es más eficaz cuando los nanotubos o nanofibras se encuentran en un medio de baja viscosidad, por lo que, o bien se dispersan en primer lugar los nanorrefuerzos en un disolvente o bien se añade el disolvente al polímero para reducir la viscosidad [*Ma 2010*].
- Calandrado: la utilización de calandras de tres rodillos (figura I.18) para dispersar nanotubos y nanofibras de carbono en resinas epoxi se está extendiendo recientemente debido a que, además de mejorar el grado de

dispersión obtenido, permite procesar grandes cantidades de material y evita la utilización de disolventes [Chapartegui 2010, Gojny 2004a, Gojny 2006, Park 2008]. Con este método, la dispersión de los aglomerados se produce mediante la aplicación de elevados esfuerzos cortantes cuando la mezcla del polímero con el nanorrefuerzo se hace pasar entre dos rodillos que se encuentran muy próximos (entre 500-5 μm) girando a distinta velocidad [Ma 2010].

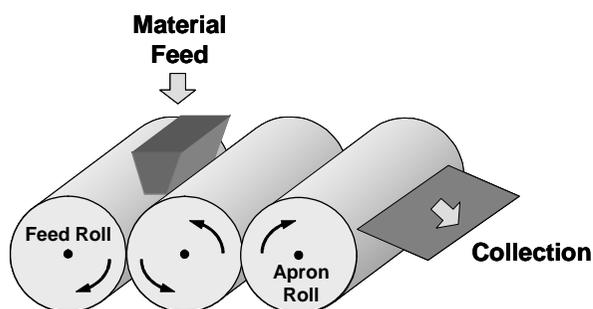


Figure I.18. Scheme of a three-roll mini-calender.

El procedimiento más simple consiste en dispersar los nanotubos directamente en la resina epoxi utilizando una o varias de las técnicas anteriores y luego añadir el entrecruzante para el curado de la resina [Lachman 2010, Montazeri 2010, Pervin 2005, Seo 2005, Shen 2007a, Song 2005, Wang 2006]. Para mejorar la dispersión de los nanotubos o nanofibras, es muy habitual utilizar un disolvente orgánico para desenredar los aglomerados más fácilmente aplicando, en la mayoría de los casos, ultrasonidos. El disolvente se elimina después de mezclar el precursor epoxi con la dispersión disolvente/nanorrefuerzo, y finalmente se añade el entrecruzante. Bahr y colaboradores estudiaron la solubilidad de nanotubos de carbono de pared simple en diferentes disolventes orgánicos, y encontraron que el mejor era 1,2-diclorobenceno [Bahr 2001]. Sin embargo, este disolvente no es muy apropiado para la fabricación de materiales compuestos nanorreforzados debido a su elevada temperatura de evaporación, que se

sitúa entorno a 180 °C. Los disolventes más utilizados con nanocompuestos de matriz epoxi son acetona [Bal 2010, Chen 2008, Lau 2005, Miyagawa 2006], etanol [Lau 2005, Ma 2007, Sandler 1999, Song 2005], dimetilformamida [Bryning 2005a, Lau 2005], cloroformo [Prolongo 2008, Zhu 2004] y tetrahidrofurano [Chen 2006, Fidelus 2005]. Además de los problemas de seguridad y medioambientales derivados del uso de disolventes, otro inconveniente son los restos del mismo que quedan en la mezcla resina/nanorrefuerzo cuando no se elimina correctamente. Esto tiene tres efectos [Lau 2005]: 1) la presencia de disolvente residual puede alterar el mecanismo de reacción restringiendo la interacción nucleófilo-electrófilo entre el entrecruzante y la resina epoxi y, por tanto, afectando a la densidad de entrecruzamiento y el comportamiento endotérmico y mecánico del material curado; 2) el disolvente residual puede absorber energía calorífica en el material compuesto nanorreforzado en el proceso de curado, causando un cambio en la temperatura local que puede modificar la velocidad de reacción y, por tanto, la estructura del material curado; 3) el disolvente residual puede evaporarse al aumentar la temperatura durante el curado, generando poros que empeoran el comportamiento mecánico del material compuesto curado.

Una variante de este método consiste en mezclar los nanotubos o nanofibras con el entrecruzante, siempre que éste se encuentre en estado líquido a la temperatura de trabajo, con o sin la utilización de disolvente, y añadir al final la resina epoxi [Balakrishnan 2011, Gojny 2004b].

En ocasiones, se añade además una pequeña cantidad de copolímero en bloque al disolvente. La función de éste es mejorar la dispersión creando fuerzas de repulsión entre las cadenas poliméricas que se adsorben sobre los nanotubos que superen a las fuerzas de van der Waals de atracción entre ellos [Li 2004]. Diferentes autores han conseguido mejorar la dispersión y, por tanto, diferentes propiedades mecánicas y térmicas de materiales compuestos de matriz epoxi con nanotubos de carbono utilizando este método [Li 2004, Cho 2008].

También se puede fabricar un *masterbatch*, es decir, una mezcla de polímero con una elevada concentración de refuerzo, y luego diluir para obtener la concentración

deseada. Aunque es más habitual utilizar este procedimiento con polímeros termoplásticos, también se puede aplicar a resinas epoxi [Chapartegui 2010, Nadler 2009].

I.5.2. Funcionalización

Como ya se ha comentado, el segundo aspecto fundamental a la hora de obtener materiales compuestos nanorreforzados con buenas propiedades mecánicas es que, como en cualquier material compuesto para aplicaciones estructurales, las tensiones puedan ser transferidas de forma efectiva de la matriz a los nanorrefuerzos. Para ello es necesario que exista una buena adhesión en la intercara matriz/nanorrefuerzo. En el caso de los materiales compuestos de matriz epoxi y refuerzo de nanotubos o nanofibras de carbono, debido a la elevada estabilidad química de los nanorrefuerzos, su elevada apolaridad y su elevada tendencia a agruparse, sólo se producen interacciones de van der Waals, que no son suficientes para proporcionar una transferencia de carga efectiva a través de la intercara. Para solucionar este problema, se recurre a su modificación superficial mediante diferentes procesos de funcionalización, que pueden agruparse en dos grandes grupos atendiendo al tipo de interacción que se establece entre la superficie del nanorrefuerzo y el agente de funcionalización: funcionalización química o covalente, y funcionalización física o no-covalente.

I.5.2.1. Funcionalización química

La funcionalización química tiene como objetivo la incorporación de grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos o nanofibras. En principio, estos grupos pueden situarse tanto sobre las paredes laterales como en los extremos. El requisito es que haya algún defecto en la estructura del grafeno. Por este motivo, los extremos son más propicios para la funcionalización, aunque también existen formas de crear defectos en cualquier otro punto de la superficie de los nanotubos o las nanofibras. Los grupos funcionales se seleccionan dependiendo de la matriz a la que se van a

incorporar. En el caso de las resinas epoxi, lo más habitual es funcionalizar con grupos amino [Chaos 2009, Chen 2008, Gojny 2004a-b, Gojny 2006, Jana 2007, Shen 2007a, Wang 2006, Xu 2004, Yaping 2006], aunque también se utilizan tratamientos de fluorinación [Miyagawa 2006], silanización [Ma 2007] o esterificación [Chen 2006], entre otros.

Dentro de la funcionalización química se incluye también el injerto de polímeros [Liu 2005], que se puede abordar de dos formas distintas: *grafting-to* y *grafting-from*. En el primer caso, se injertan polímeros con grupos funcionales sobre la superficie de las nanopartículas. Este método se restringe a bajas densidades de injerto debido al impedimento estérico causado por las cadenas ya injertadas. El método *grafting-from* consiste en crear sitios de iniciación sobre la superficie de las nanopartículas, y luego llevar a cabo la polimerización de forma controlada desde esta superficie [Schadler 2007].

La funcionalización de los CNT y CNF hace que sean potencialmente más eficientes como agentes de refuerzo que las mismas nanopartículas sin tratar, principalmente por dos motivos: 1) la funcionalización hace que sea más fácil deshacer los aglomerados de CNF y CNT y que se consigan dispersiones más estables, 2) los grupos funcionales creados en la superficie de los nanorrefuerzos reaccionan con la matriz epoxi durante el proceso de curado formando enlaces covalentes [Shen 2007a]. Esto aumenta la adhesión en la intercara matriz/nanorrefuerzo, mejorando la transferencia de tensión a través de la misma, con lo que se mejoran también las propiedades mecánicas del material compuesto nanorreforzado final. Sin embargo, a la hora de funcionalizar los nanotubos o nanofibras de carbono hay que tener en cuenta que una adhesión muy fuerte en la intercara puede afectar negativamente a la tenacidad. En materiales compuestos con refuerzos micrométricos se ha comprobado que esto inhibe el despegue interfacial, que es un prerrequisito para muchos mecanismos de aumento de tenacidad [Gojny 2005].

I.5.2.2. Funcionalización física

La funcionalización física o no-covalente incluye todos los tratamientos que provocan cambios en las características superficiales químicas de los nanorrefuerzos sin modificar su estructura. Existen tres tipos de funcionalización física: envoltura de polímeros (*polymer wrapping*), adsorción de surfactantes y método endohédrico [Ma 2010]. La envoltura de polímeros se ha empleado, en alguna ocasión, para separar los nanotubos de carbono que se encuentran inicialmente formando haces o aglomerados [Kang 2003, Liu 2005], y se ha comprobado que este método permite mejorar la dispersión de nanorrefuerzos en resinas epoxi [González 2010]. Sin embargo, el uso de surfactantes es el método de funcionalización física más empleado para mejorar las propiedades de los materiales compuestos nanorreforzados de matriz epoxi.

Los surfactantes son moléculas anfifílicas, es decir, compuestos con grupos polares y apolares, que se adsorben en la interfase entre fases inmiscibles, reduciendo la tensión superficial. La característica estructural distintiva de los surfactantes es su dualidad: una región hidrofílica de la molécula o grupo de cabeza polar, y una región hidrófoba o grupo de cola que normalmente consta de una o pocas cadenas hidrocarbonadas. Los surfactantes se clasifican según la carga de sus grupos de cabeza: catiónico, aniónico, no-iónico y zwitteriónico. La adsorción de surfactantes sobre superficies orgánicas e inorgánicas normalmente depende de las características químicas de las partículas, las moléculas de surfactante y el disolvente. La fuerza conductora de la adsorción de surfactantes iónicos sobre superficies cargadas son las atracciones por fuerzas de Coulomb, que se establecen, por ejemplo, entre el grupo de cabeza del surfactante cargado positivamente y la superficie sólida cargada negativamente. El mecanismo por el cual los surfactantes no-iónicos se adsorben sobre una superficie hidrófoba está basado en una fuerte atracción hidrófoba entre la superficie sólida y la cola hidrófoba del surfactante. Una vez que tiene lugar la adsorción de las moléculas de surfactante sobre la superficie de las partículas, se produce la auto-organización del surfactante en micelas (figura I.19) por encima de una concentración crítica de micela (CMC, *critical micelle concentration*) [Vaisman 2006].

Strano y colaboradores han propuesto un mecanismo por el cual se consigue aislar los nanotubos que forman un haz mediante la utilización combinada de ultrasonidos y surfactante [Strano 2003]. Los ultrasonidos proporcionan elevados esfuerzos cortantes, en particular, a los extremos de los haces de nanotubos. De esta forma, se abren huecos en estas zonas, que se propagan mediante la adsorción de surfactante, hasta conseguir separar nanotubos individuales del haz (figura I.20).

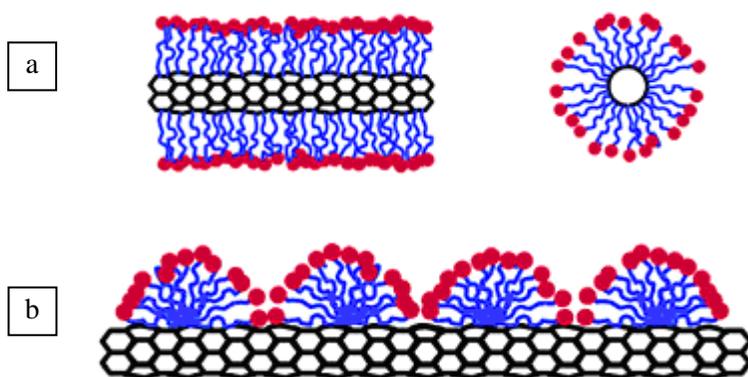


Figure I.19. Schematic representation of the mechanism by which surfactants help to disperse SWCNT: (a) SWCNT encapsulated in a cylindrical surfactant micelle (both cross section and side-view), (b) hemimicellar adsorption of surfactant molecules on a SWCNT [Yurekli 2004].

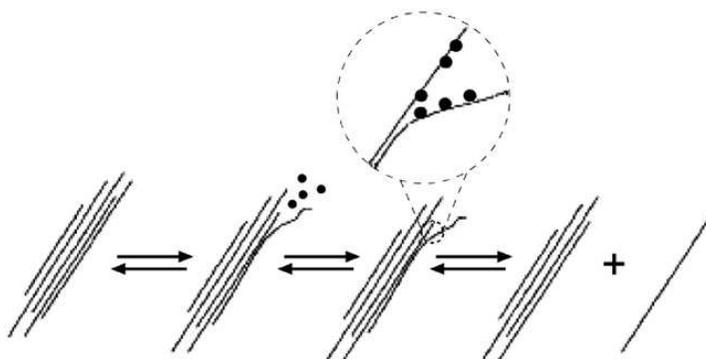


Figure I.20. Mechanism of nanotube isolation from bundle obtained by ultrasonication and surfactant stabilization [Strano 2003].

En general, para suspensiones de CNT o CNF en agua se utilizan surfactantes iónicos, como el SDS (dodecil sulfato de sodio) y el NaDDBS (dodecil benceno sulfonato de sodio) [Bryning 2005b, Krause 2010, Wang 2008a, Yurekli 2004], mientras que con disolventes orgánicos se suelen emplear surfactantes no-iónicos como el nonil fenol etoxilado (nombre comercial: TergitolTM NP) u octil fenol etoxilado (nombre comercial: TritonTM X) [Cui 2003, Gong 2000]. Para fabricar materiales compuestos nanorreforzados de matriz epoxi no es muy habitual utilizar disoluciones acuosas, aunque se ha encontrado algún caso [Bryning 2005b]. Por este motivo, en esta aplicación en concreto, se utilizan más los surfactantes no-iónicos. Los resultados de una investigación realizada por Gong y colaboradores muestran que las propiedades de los materiales compuestos nanorreforzados, ya de por sí mejores que las de la resina epoxi, aumentaban al añadir un surfactante no-iónico a la acetona utilizada para dispersar los nanotubos [Gong 2000].

Los surfactantes también se pueden utilizar para tratar previamente los nanorrefuerzos, antes de fabricar los materiales compuestos nanorreforzados. Ying y colaboradores utilizaron polioxietilen alquil éter (AEO₇ y AEO₉) para recubrir nanofibras de carbono y posteriormente fabricar con ellas un material nanocompuesto de matriz epoxi [Ying 2002]. En este estudio analizaron las propiedades mecánicas de tracción, comprobando que al utilizar nanofibras sin tratar, éstas empeoraban con respecto a la resina pura, mientras que tratar las CNF con surfactante el módulo de Young, resistencia a tracción y deformación a rotura aumentaban. Además, comprobaron que es importante utilizar una cantidad de surfactante adecuada, ya que un exceso puede tener efecto plastificante, reduciendo el módulo y, como comprobaron Cui y colabores [Cui 2003], la temperatura de transición vítrea.

I.5.3. Propiedades

En general, las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de las resinas epoxi mejoran cuando se le añaden nanotubos o nanofibras de carbono. Diferentes autores han comprobado que estas propiedades aumentan a medida que mejora la dispersión y,

algunas de ellas, se ven favorecidas por la mejor adhesión en la intercara matriz/nanorrefuerzo cuando estos últimos están funcionalizados. A continuación, se describe brevemente la influencia que tienen las nanofibras y nanotubos de carbono en las principales propiedades de las resinas epoxi.

I.5.3.1. Propiedades mecánicas

La adición de nanotubos de carbono, en general, mejora las propiedades de las resinas epoxi tanto a tracción como a flexión. Diferentes autores han obtenido aumentos de los valores de módulo de Young y resistencia con respecto a la resina sin reforzar que dependen del tipo de nanotubos empleados, si están modificados superficialmente o no, y del grado de dispersión [*Chen 2006, Chen 2008, Gojny 2005, Ma 2007, Shen 2007a, Song 2005, Yaping 2006, Zhu 2004*]. Por ejemplo, Gojny y colaboradores obtuvieron como máximo aumentos del 15 % en el módulo Young y el 8 % en la resistencia a tracción añadiendo nanotubos de pared doble funcionalizados con grupos amino, mientras que con nanotubos de pared simple, doble y múltiple sin funcionalizar, y de pared múltiple funcionalizados con grupos amino los aumentos obtenidos fueron inferiores [*Gojny 2005*]. La misma tendencia fue observada en los resultados de tenacidad de fractura pero, en este caso, el incremento de K_{Ic} alcanzó el 43 %. Ma y colaboradores, por el contrario, sólo consiguieron obtener un aumento de tenacidad inferior al 10 % al añadir nanotubos funcionalizados con silano, mientras que al utilizar nanotubos sin funcionalizar el resultado fue una pérdida de tenacidad de hasta el 25 % [*Ma 2007*].

Con respecto a la deformación máxima, se han encontrado casos en los que aumenta y otros en los que disminuye, dependiendo del tipo y contenido de nanotubos y su funcionalización [*Shen 2007a, Song 2005, Zhu 2004*]. No es habitual que un refuerzo que aumente la rigidez y resistencia de un material tenga el mismo efecto en su ductilidad. En el caso de los CNT y CNF, esto se produce porque los aglomerados y nanorrefuerzos retorcidos pueden estirarse durante la aplicación de un esfuerzo de

tracción, contribuyendo a la deformación del material compuesto nanorreforzado al tiempo que disipan energía [Ajayan 2010].

La energía de impacto es otra propiedad mecánica de los materiales compuestos nanorreforzados de matriz epoxi que se ha analizado en diversas investigaciones. Los resultados obtenidos muestran incrementos en la resistencia a impacto que van desde el 70 hasta casi el 100 % al añadir nanotubos de carbono, tanto de pared simple como múltiple [Chen 2008, Fidelus 2005, Wang 2006, Yaping 2006].

En todos los casos en los que se comparan nanotubos en diferentes estados de tratamiento superficial, las propiedades mecánicas son mejores cuando los nanotubos están funcionalizados, con respecto a los nanotubos sin tratar u oxidados. Además, en varias ocasiones, se ha comprobado que existe un contenido óptimo de nanotubos, por encima del cual las propiedades o bien se mantienen, o empeoran [Chen 2008, Shen 2007a, Yaping 2006]. Esto se suele atribuir al máximo contenido de nanotubos que se consigue dispersar en la matriz epoxídica. Con contenidos superiores a un valor determinado la dispersión se vuelve más complicada y aparecen aglomerados en el material curado, que actúan como concentradores de tensiones y, por tanto, empeoran el comportamiento mecánico del material [Shen 2007a, Yaping 2006].

Con respecto a las resinas epoxi reforzadas con nanofibras de carbono, se han obtenido resultados dispares. Algunos investigadores han publicado aumentos de hasta el 150 % en el módulo elástico y 50 % en la resistencia a flexión [Lafdi 2008], o de casi el 100 % en el módulo elástico a tracción [Choi 2005], aunque lo más frecuente es obtener aumentos más discretos (10-30 %) o incluso mantener las propiedades de la resina sin reforzar [Chaos 2011, Jana 2007, Pervin 2005, Xu 2004]. No se han encontrado muchas publicaciones sobre el efecto de las nanofibras de carbono en la tenacidad de las resinas epoxi. Chaos [Chaos 2011] y Xu y colaboradores [Xu 2004], no consiguieron ninguna mejora de la tenacidad, empeorándola incluso en algún caso, mientras que Miyagawa y Drzal [Miyagawa 2005] obtuvieron un aumento de casi el 100 % en la tasa de liberación de energía, G_{Ic} , al añadir a la resina epoxi nanofibras de carbono sin tratar. Estos últimos investigadores comprobaron además que una adhesión

muy fuerte en la intercara matriz/refuerzo perjudica la tenacidad, ya que con las mismas nanofibras tratadas con plasma la tasa de liberación de energía obtenida apenas supera la de la matriz.

Es importante destacar que, aunque se han obtenido mejoras, especialmente utilizando como refuerzo nanotubos de carbono, éstas no son tan espectaculares como se esperaba. Esto se debe a que los modelos utilizados para predecir las propiedades mecánicas de los materiales compuestos convencionales no son válidos para estos materiales compuestos nanorreforzados por varios motivos: 1) los nanorrefuerzos no están bien dispersos y no se encuentran distribuidos de forma homogénea en la matriz, 2) la efectividad con la que se transfiere la tensión de la matriz al nanorrefuerzo depende de las características superficiales y es difícil de determinar, 3) como los CNTs y CNFs son muy anisótropos, algunas propiedades dependen de su orientación, que debería ser controlada o al menos conocida. Se ha comprobado que la aglomeración y la curvatura de los nanorrefuerzos empeoran las propiedades mecánicas, por lo que se han propuesto diferentes modelos que tienen en cuenta estos factores [*Fisher 2003, Guzmán 2007, Shao 2009*] y permiten predecir propiedades como el módulo de Young con mayor fiabilidad.

Por otra parte, la gran variedad de resultados obtenidos se puede atribuir a múltiples variables que condicionan las propiedades del material compuesto, como son las propiedades tanto de la resina como el nanorrefuerzo, el grado de dispersión de los refuerzos en la matriz o la funcionalización del nanorrefuerzo. Esto se puede aplicar a cualquier propiedad de estos materiales, no sólo a las propiedades mecánicas.

En la tabla I.8 se resumen algunos de los resultados encontrados en la bibliografía obtenidos en la caracterización mecánica de diferentes materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con nanofibras o nanotubos de carbono.

Table I.8. Mechanical properties of epoxy nanocomposites with CNF and CNT.

Property	Reinforcement	wt. %	Resin	Nanocomp.	Variation	Ref.
Young's modulus (GPa)	SWCNT	0.3	2.6	2.8	8.1 %	Gojny 2005
	DWCNT	0.3	2.6	2.9	11.2 %	Gojny 2005
	DWCNT-NH ₂	0.5	2.6	3.0	14.6 %	Gojny 2005
	MWCNT	0.3	2.6	2.8	6.5 %	Gojny 2005
	MWCNT-NH ₂	0.1	2.6	2.9	10.8 %	Gojny 2005
	CNF	0.5	2.5	2.5	-2.0 %	Chaos 2011
Tensile strength (MPa)	CNF-oxidated	0.5	2.5	2.5	-1.2 %	Chaos 2011
	SWCNT	0.3	63.8	67.3	5.5 %	Gojny 2005
	SWCNT-NH ₂	1	83.0	104.0	25.3 %	Zhu 2004
	DWCNT	0.3	63.8	67.8	6.2 %	Gojny 2005
	DWCNT-NH ₂	0.5	63.8	69.1	8.4 %	Gojny 2005
	MWCNT	0.3	63.8	63.2	-1.0 %	Gojny 2005
	MWCNT	1.5	68.0	79.0	16.2 %	Song 2005
	MWCNT-oxidated	1.5	39.1	46.0	17.7 %	Chen 2008
	MWCNT-NH ₂	0.1	63.8	64.7	1.4 %	Gojny 2005
	MWCNT-NH ₂	1.5	39.1	59.2	51.4 %	Chen 2008
	CNF	0.5	68.6	61.5	-10.4 %	Chaos 2011
Elongation at break (%)	CNF	5	65.0	72.0	10.8 %	Choi 2005
	CNF-oxidated	0.5	68.6	71.2	3.8 %	Chaos 2011
	SWCNT-NH ₂	1	6.5	8.5	30.8 %	Zhu 2004
	MWCNT	1.5	5.8	4.8	-17.2 %	Song 2005
Flexural modulus (GPa)	CNF	0.5	5.1	4.5	-11.8 %	Chaos 2011
	CNF-oxidated	0.5	5.1	5.8	13.7 %	Chaos 2011
	MWCNT	0.25	2.9	3.2	8.6 %	Ma 2007
	MWCNT-silane	0.25	2.9	3.5	20.7 %	Ma 2007
	CNF	0.3	2.8	3.3	23.1 %	Jana 2007
Flexural strength (MPa)	CNF	12	1.8	2.6	45.4 %	Lafdi 2008
	CNF-func	12	1.8	4.5	153.0 %	Lafdi 2008
	MWCNT	0.25	58.5	94.8	62.1 %	Shen 2007a
	MWCNT-NH ₂	1	58.5	128.9	120.4 %	Shen 2007a
	CNF	0.3	132.2	166.4	25.9 %	Jana 2007
Fracture toughness K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	CNF	12	97.6	119.6	22.5 %	Lafdi 2008
	CNF-func	12	97.6	146.2	49.8 %	Lafdi 2008
	SWCNT	0.3	0.7	0.8	12.3 %	Gojny 2005
	DWCNT	0.5	0.7	0.9	30.8 %	Gojny 2005
	DWCNT-NH ₂	0.3	0.7	0.9	43.1 %	Gojny 2005
	MWCNT	0.1	0.7	0.8	23.1 %	Gojny 2005
	MWCNT	0.25	1.2	0.9	-25.0 %	Ma 2007
	MWCNT-NH ₂	0.25	0.7	0.8	24.6 %	Gojny 2005
Fracture toughness K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	MWCNT-silane	0.5	1.2	1.3	4.2 %	Ma 2007
	CNF	0.5	2.3	2.1	-8.4 %	Chaos 2011
	CNF-oxidated	0.5	2.3	2.1	-9.3 %	Chaos 2011

I.5.3.2. Propiedades térmicas

La temperatura de transición vítrea, T_g , es la temperatura más característica de las resinas epoxi, y corresponde al paso del material de estado vítreo a estado elastomérico, por lo que se considera la temperatura máxima de utilización en polímeros termoestables. La adición de nanotubos o nanofibras de carbono a las resinas epoxi puede tener diferentes efectos; los resultados encontrados son tan variados como las justificaciones para explicarlos. Hay autores que obtuvieron aumentos de la temperatura de transición vítrea al añadir tanto nanotubos como nanofibras de carbono a diferentes resinas epoxi [Chen 2008, Gojny 2004b, Ma 2007, Pervin 2005, Wang 2006, Wang 2010], mientras que otros obtuvieron materiales compuestos nanorreforzados con menor T_g que la matriz sin reforzar [Miyagawa 2005, Miyagawa 2006, Wang 2010, Zhu 2004].

Shen y colaboradores exponen diferentes causas para explicar tanto el aumento como la disminución de la temperatura de transición vítrea de una resina epoxi al añadirle nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino (CNT-NH₂) [Shen 2007a]. Varias de estas explicaciones se pueden aplicar también a las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono sin funcionalizar. La T_g puede disminuir por las siguientes causas:

- Adsorción de grupos funcionales de monómero epoxi o entrecruzante en los CNT-NH₂, debido al fuerte enlace interfacial que puede provocar una relación no estequiométrica entre el monómero epoxi y el entrecruzante, impidiendo que la reacción de curado entre ellos se complete y haciendo que la resina alcance un grado de entrecruzamiento menor.
- Cuando el contenido de CNT es elevado, posiblemente se produce aglomeración debido a las fuerzas de van der Waals, formando poros y pequeños aglomerados, que pueden actuar como defectos, haciendo que las macromoléculas se muevan más fácilmente.

- Los segmentos blandos de CNT funcionalizados con grupos amino, como radicales metileno y grupos hexileno, pueden aumentar la flexibilidad de la resina y hacer que sus segmentos se muevan más fácilmente.

Por otra parte, los factores que hacen que la adición de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino aumente la T_g de la resina epoxi son [Shen 2007a]:

- Interacción de estos nanorrefuerzos con la resina epoxi: los enlaces covalentes entre los grupos amino de la superficie de los nanotubos y la matriz epoxi reducen la movilidad de la matriz.
- Los CNT-NH₂ se pueden considerar como un sistema poliamina, puesto que tienen múltiples grupos amino y es posible que más de un radical se una a un extremo abierto del nanotubo, actuando como otro agente de curado, lo que puede tener efecto en la velocidad inicial de curado de los nanocompuestos. Esto puede dar lugar a un sistema nanotubo/epoxi completamente integrado con enlace químico directo y puede aumentar el entrecruzamiento de la matriz. Curiosamente, estos mismos autores [Shen 2007a] publicaron justamente lo contrario [Shen 2007b]: los nanotubos pueden tener un efecto acelerante en la velocidad inicial de curado [Puglia 2003], que puede provocar un entrecruzamiento incompleto y por tanto reducir la T_g de la matriz.
- El impedimento estérico de los segmentos rígidos de CNT-NH₂, como los anillos bencénicos, puede aumentar la rigidez de la matriz y hacer que la resina epoxi se mueva con dificultad.

Como se puede observar, la mayoría de estos factores tienen más influencia cuando los nanorrefuerzos están funcionalizados. Esto hace que cuando se compara el efecto del mismo nanorrefuerzo sin tratar y funcionalizado, las variaciones de T_g con respecto a la resina sin reforzar son, en general, más acusadas [Ma 2007, Wang 2006]. Por otra parte, cuando la T_g no varía se suele atribuir a que se producen dos o más efectos opuestos que se contrarrestan.

Además del tipo y contenido de nanorrefuerzo y si está funcionalizado o no, la temperatura de transición vítrea también depende de la propia matriz epoxi. Fidelus y colaboradores comprobaron que la adición de los mismos nanotubos tiene diferente efecto dependiendo del grado de entrecruzamiento de la resina [Fidelus 2005]. En la matriz con mayor T_g , los nanorrefuerzos provocan una caída de esta propiedad, mientras que en la resina con menor T_g , que es además un poco menos rígida, el efecto es el contrario.

La temperatura de transición vítrea depende fundamentalmente de las condiciones de curado de la resina. Como ya se ha mencionado, los nanotubos y nanofibras de carbono pueden afectar al grado de entrecruzamiento de las resinas epoxi, lo que indica que su presencia puede modificar la reacción de curado. De hecho, se ha comprobado que, aunque el mecanismo de reacción no varía [Yang 2008], hay cambios en el grado de conversión alcanzado, la temperatura de pico de la reacción o la energía de activación. Al igual que la adición de CNT y CNF puede aumentar o disminuir la T_g de las resinas epoxi, los resultados publicados sobre su efecto en la reacción de curado también son muy variados. En algunos casos, se ha comprobado que tienen un efecto acelerante [Terenzi 2008, Wu 2004], mientras que en otros es justo lo contrario, retardando la reacción de curado [Bae 2002, Yang 2008]. Lo mismo ocurre con el grado de conversión que, en algunos casos, aumenta [Terenzi 2008, Wu 2004], en otros disminuye [Bae 2002] y en algunos no hay variaciones [Abdalla 2008, Yang 2008].

Con respecto a la descomposición térmica, que se suele analizar mediante análisis termogravimétrico (TGA), en general la adición de CNT aumenta ligeramente la temperatura de descomposición de la resina epoxi [Chen 2008, Ma 2007]. Sin embargo, si la resina no ha alcanzado un grado de entrecruzamiento elevado, debido a una falta de estequiometría por la funcionalización, la temperatura de descomposición experimenta un descenso [Miyagawa 2004].

La conductividad térmica es una propiedad que siempre mejora al añadir partículas tan conductoras como los nanotubos o las nanofibras de carbono a una resina epoxi [Gojny 2006, Lafdi 2008, Song 2005]. El aumento que se produce es, como mucho, del

100 %, lo cual no es demasiado teniendo en cuenta que la conductividad térmica de los nanotubos es más de 4 órdenes de magnitud superior a la de las resinas epoxi. Además, la funcionalización en este caso es perjudicial, ya que una intercara resistente entre la matriz y el refuerzo dificulta la conducción de fonones, que es el mecanismo de transmisión de energía térmica en los nanotubos de carbono [Gojny 2006].

En la tabla I.9 se muestran algunos valores de temperatura de transición vítrea, temperatura de descomposición y conductividad térmica de diferentes materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con CNTs o CNFs encontrados en la bibliografía.

Table I.9. Thermal properties of epoxy nanocomposites with CNF and CNT.

Property	Reinforcement	wt. %	Resin	Nanocomp.	Variation	Ref.
T _g (°C)	MWCNT	0.25	76	72	-4 °C	<i>Shen 2007a</i>
	MWCNT	0.25	147	154	+7 °C	<i>Ma 2007</i>
	MWCNT-oxidated	2	98.3	114.9	+16.6 °C	<i>Chen 2008</i>
	MWCNT-NH ₂	0.25	76	68	-8 °C	<i>Shen 2007a</i>
	MWCNT-NH ₂	0.5	77.8	92.3	+14.5 °C	<i>Wang 2006</i>
	MWCNT-NH ₂	2	98.3	120.3	+22 °C	<i>Chen 2008</i>
	MWCNT-silane	0.25	147	160	+13 °C	<i>Ma 2007</i>
T _d (°C)	MWCNT	0.25	361	370	+9 °C	<i>Shen 2007a</i>
	MWCNT	0.25	373.7	372.2	-1.5 °C	<i>Ma 2007</i>
	MWCNT-oxidated	2	339.5	378.1	+38.6 °C	<i>Chen 2008</i>
	MWCNT-NH ₂	0.25	361	397	+36 °C	<i>Shen 2007a</i>
	MWCNT-NH ₂	0.5	327.7	358.6	+30.9 °C	<i>Wang 2006</i>
	MWCNT-NH ₂	2	339.5	388.8	+49.3 °C	<i>Chen 2008</i>
	MWCNT-silane	0.25	373.7	383.7	+10.0 °C	<i>Ma 2007</i>
k (W/m·K)	MWCNT	1.5	0.12	0.25	+108 %	<i>Song 2005</i>
	CNF	12	0.1768	0.3731	+111 %	<i>Lafid 2008</i>
	CNF-func	12	0.1768	0.3494	+98 %	<i>Lafid 2008</i>

T_g: glass transition temperatureT_d: onset decomposition temperature

k: thermal conductivity

I.5.3.3. Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica es, sin duda, la propiedad de las resinas epoxi que aumenta de forma más espectacular cuando se le añaden tanto nanofibras como nanotubos de carbono.

La conductividad eléctrica en resinas epoxi reforzadas se explica mediante la teoría de percolación [Kirkpatrick 1973], con un aumento brusco de conductividad cuando se alcanza una concentración crítica de partículas conductoras, comúnmente denominada umbral de percolación, para formar caminos conductores (figura I.21).

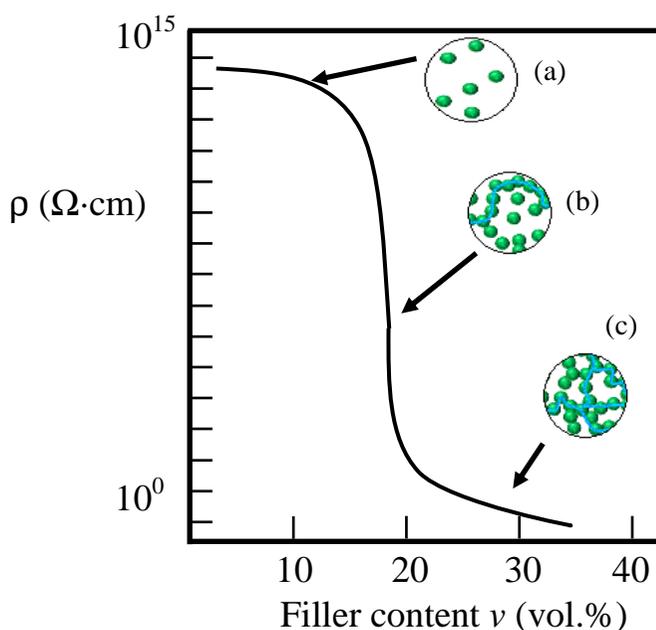


Figure I.21. Schematic sketch of the resistivity of a composite as a function of filler concentration for isotropic particles: (a) too low concentration of filler, particles isolated, (b) single conductive path, (c) conductive network saturated.

Inicialmente, esta teoría de percolación fue desarrollada para partículas esféricas. Más tarde, Munson-McGee [Munson 1991] y Celzard y colaboradores [Celzard 1996] propusieron una teoría de percolación que incluye la relación de forma de las partículas

en la determinación del umbral de percolación. Esta propiedad de las partículas tiene una gran importancia en el contenido necesario para alcanzar la percolación, siendo éste menor a medida que aumenta la relación de forma (figura I.22). Gojny y colaboradores consideran que el umbral de percolación es el contenido de refuerzo necesario para conseguir una resistividad de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ [Gojny 2006].

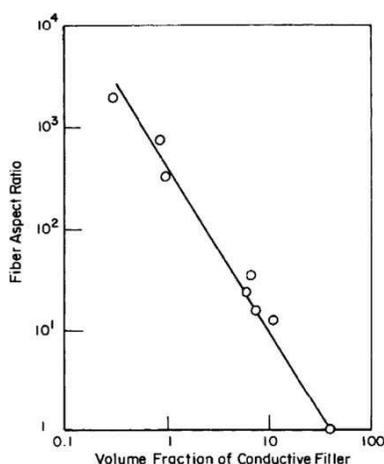


Figure I.22. Effect of filler aspect ratio on the critical filler concentration needed to induce bulk conductivity in a filled polymer [Bigg 1984].

Dependiendo del tipo de nanorrefuerzo y de si está funcionalizado o no, los umbrales de percolación pueden variar mucho. La funcionalización perjudica mucho a la conductividad eléctrica por varios motivos [Gojny 2006]: 1) durante este proceso se puede producir la ruptura de nanorrefuerzos, reduciendo su relación de forma; 2) la funcionalización modifica su estructura gráfica, reduciendo la conductividad de los propios CNT y CNF; 3) la funcionalización incrementa la resistencia en la intercara, y da lugar a la formación de una capa aislante de resina epoxi alrededor de los nanorrefuerzos, que aumenta la distancia entre cada uno de ellos y dificulta la conducción de electrones por efecto túnel. Diferentes investigadores también comprobaron el efecto de la modificación superficial de nanotubos y nanofibras de carbono. Ma y colaboradores obtuvieron un umbral de percolación inferior al 0,25 % en

masa con nanotubos sin tratar, mientras que al añadir un contenido del 0,5 % de nanotubos funcionalizados todavía no habían alcanzado la percolación eléctrica [Ma 2007]. Lafdi y colaboradores analizaron la influencia del tiempo de tratamiento de oxidación de nanofibras de carbono en la resistividad eléctrica de una resina epoxi [Lafdi 2008]. A pesar de utilizar un contenido muy elevado de CNF (12 % en masa), cuando el tratamiento de oxidación fue demasiado prolongado, el material compuesto nanorreforzado tenía la misma resistividad que la resina sin reforzar, mientras que con las nanofibras sin tratar se producía una caída de 10 órdenes de magnitud.

La dispersión y distribución de las partículas conductoras en la resina también influyen en el umbral de percolación y en los valores de resistividad eléctrica. Se ha encontrado, por ejemplo, que una buena dispersión permite obtener una conductividad eléctrica un orden de magnitud mayor que el mismo sistema epoxi/CNT cuando la dispersión es peor [Song 2005]. Sandler y colaboradores consiguieron obtener un umbral de percolación inferior a 0,005 % en masa con nanotubos de pared múltiple alineados, mientras que cuando los nanotubos están enredados, el umbral de percolación aumentaba un orden de magnitud [Sandler 2003]. Sin embargo, aunque siempre es necesaria una buena dispersión, para la formación de caminos conductores no siempre resulta beneficioso que los nanorrefuerzos estén bien distribuidos en la matriz, especialmente con bajos contenidos de los mismos [Al-Saleh 2009], como se puede ver en la figura I.23. Los nanorrefuerzos deben estar en contacto, o al menos suficientemente próximos para que se produzca la conducción por efecto túnel, que ocurre a distancias inferiores a 10 nm [Strumpler 1999].

La excepcional conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono está relacionada con una de sus aplicaciones más novedosas: la monitorización de la salud estructural (SHM, *Structural Health Monitoring*) de estructuras de materiales compuestos. Los nanotubos de carbono se comportan como actuadores electromecánicos, es decir, modifican su comportamiento eléctrico debido a la aplicación de una deformación mecánica [Li 2008]. El primero que descubrió esta peculiar propiedad de los CNT fue Baughman, que demostró que los nanotubos sufrían una deformación mecánica como resultado de la inyección de carga eléctrica

[*Baughman 1999*]. Alexopoulos y colaboradores publicaron un artículo sobre el uso de los nanotubos de carbono como sensores del estado de deformación de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, comprobando que existe una modificación inmediata de la resistencia eléctrica del material compuesto multiescalar debido a la aplicación de una deformación mecánica, tanto a tracción como compresión [*Alexopoulos 2010*]. Además, existe una correlación directa entre la carga mecánica aplicada y el cambio en la resistencia eléctrica.

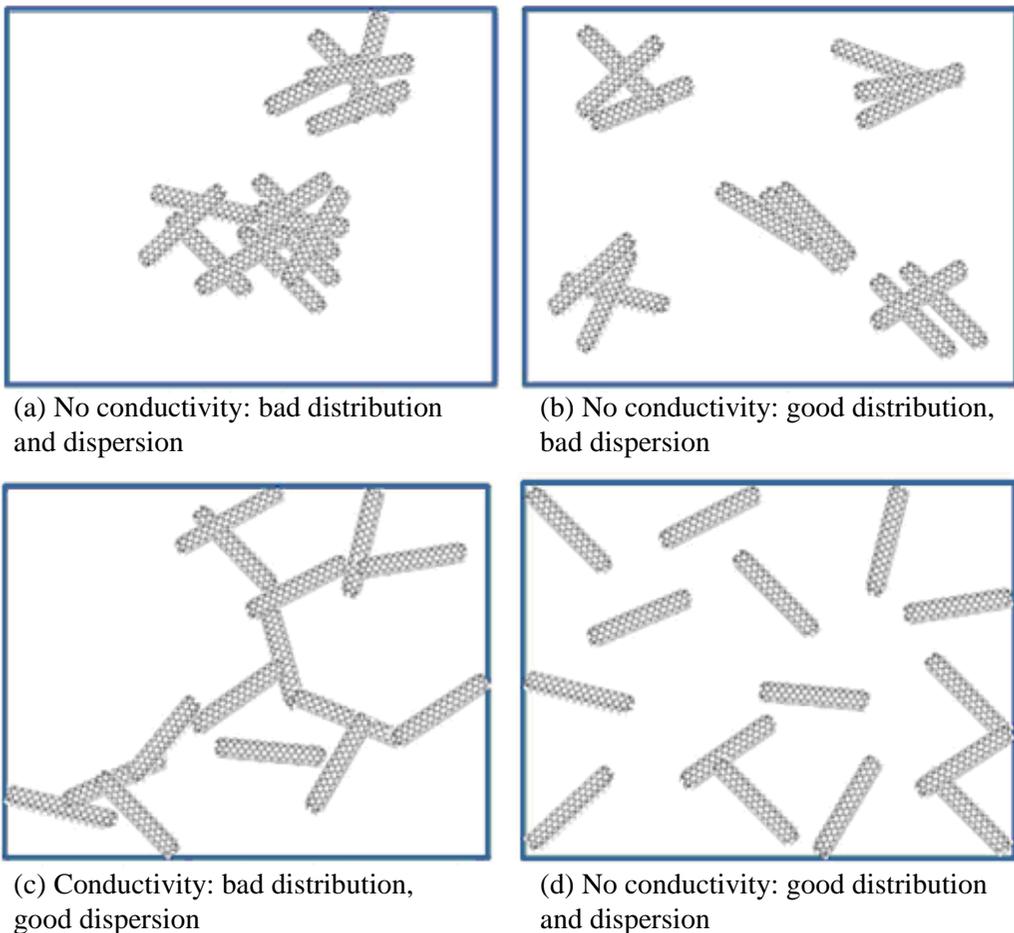


Figure I.23. Schematic sketches show the effect of 1D filler on the conductivity of polymer composite [*Al-Saleh 2009*].

En la tabla I.10 se muestran algunos de los valores de resistividad eléctrica de diferentes materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con nanofibras o nanotubos de carbono encontrados en la bibliografía.

Table I.10. Electrical resistivity of epoxy nanocomposites with CNF and CNT.

Reinforcement	wt. %	Resin	Nanocomposite	Reference
MWCNT	1.5	$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$	$10^2\text{-}10^3 \Omega \cdot \text{cm}$	<i>Song 2005</i>
MWCNT	0.5	$10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^4 \Omega \cdot \text{cm}$	<i>Ma 2007</i>
CNF	12	$3.28 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$	$1.58 \Omega \cdot \text{cm}$	<i>Lafdi 2008</i>

I.6. ADHESIVOS EPOXI CON REFUERZOS NANOMÉTRICOS

Como ya se ha mencionado anteriormente, las resinas epoxi son muy utilizadas como adhesivos. A pesar de que se ha investigado mucho sobre el refuerzo de resinas epoxi con nanotubos y nanofibras de carbono, apenas hay investigaciones sobre la aplicación de estos materiales compuestos nanorreforzados como adhesivos. En general, al añadir partículas de refuerzo de tamaño nanométrico a un adhesivo epoxi se espera que, además de mejorar diferentes propiedades del adhesivo, se incremente la fuerza de adhesión en la intercara adhesivo/sustrato debido principalmente a una mejora del anclaje mecánico a escala nanométrica.

A continuación, se presentan algunos de los resultados publicados sobre la utilización de adhesivos epoxi reforzados con diferentes tipos de partículas nanométricas, algunos de los cuales han sido resumidos en una revisión sobre adhesivos nanorreforzados [*Prolongo 2010*].

I.6.1. Adhesivos epoxi con nanopartículas

Diferentes investigadores han trabajado con adhesivos epoxi modificados con partículas nanométricas de diferente composición química. Zhai y colaboradores analizaron la influencia de nanopartículas de alúmina, carbonato de calcio y sílice en la resistencia al despegue sobre acero [*Zhai 2006*]. Con el mismo contenido de nanopartículas, la resistencia del adhesivo con alúmina era mucho más elevada que la de los otros adhesivos, aunque es importante destacar que, tanto con nanopartículas de carbonato de calcio como de sílice, también se consigue un incremento muy significativo, del orden de 300 %. Los autores consideran que estas mejoras se deben a que las nanopartículas se posicionan en la intercara entre el adhesivo y el sustrato, constituyendo un puente entre ellos y aumentando la resistencia adhesiva. Para explicar las diferencias entre los distintos tipos de nanopartículas, plantean la hipótesis de que sus características químicas pueden influir en las propiedades de las superficies de los

sustratos y el adhesivo. En un trabajo posterior [Zhai 2008], los mismos investigadores comprobaron que la presencia de nanopartículas de alúmina hace que aparezcan grupos funcionales polares en el adhesivo, concretamente grupos carboxilo, que reaccionan con el acero, formando enlaces químicos que mejoran la resistencia de la intercara. Por otro lado, analizando diferentes contenidos de estas partículas, comprobaron que existe un contenido óptimo, por encima del cual el aumento de viscosidad hace que la mojabilidad del adhesivo empeore, lo que a su vez da lugar a un descenso de la resistencia de la unión.

La modificación de adhesivos epoxi mediante la adición de nanopartículas de alúmina también ha sido analizada en adhesivos epoxi en film. Gilbert y colaboradores confirmaron que la adición de un 5 % en peso de estas partículas nanométricas provoca un incremento de la resistencia al pelado del 50 % y a cizalladura del 15 % en uniones de sustratos de aluminio [Gilbert 2003]. Los resultados obtenidos en las medidas de energía de fractura en modo I y modo II con sustratos de material compuesto epoxi/fibra de carbono son contradictorios. La energía de fractura en modo I aumenta cuando la unión adhesiva se obtiene mediante cocurado, mientras que cuando el adhesivo se aplica sobre los sustratos previamente curados se produce una caída de hasta el 78 %. En modo II, la energía de fractura de uniones encoladas también empeora al añadir nanopartículas, mientras que en uniones cocuradas esta propiedad se mantiene aproximadamente constante. Los mismos autores utilizaron además nanofibras de alúmina en lugar de nanopartículas, encontrando resultados similares en la resistencia a pelado y cizalladura de uniones de aluminio, aunque los mayores aumentos conseguidos fueron ligeramente peores. La tendencia de los valores de la energía de fractura en modo I es la misma que con nanopartículas, mientras que en modo II la adición de nanofibras beneficia la energía de fractura de uniones encoladas y perjudica la de uniones cocuradas.

Meguid y Sun también comprobaron el efecto reforzante de las nanofibras de alúmina [Meguid 2004]. En su caso, realizaron uniones entre dos sustratos diferentes, aluminio y material compuesto epoxi/fibra de carbono, y obtuvieron una mejora de la resistencia a cizalladura y a pelado, con respecto al adhesivo epoxi sin reforzar.

Otras nanopartículas muy utilizadas como refuerzo de resinas epoxi son las de sílice. Klug y Seferis [Klug 1999], y Kinloch y colaboradores [Kinloch 2003] emplearon estas partículas para modificar adhesivos epoxi que, además, contenían diferentes partículas elastoméricas para mejorar la tenacidad. En ambos casos, obtuvieron un ligero aumento de la resistencia a cizalladura, mientras que, en general, la energía de fractura se mantenía o aumentaba. Klug y Seferis comprobaron que la presencia de las nanopartículas, en algún caso, modificaba el tamaño de la fase elastomérica, lo que indica que los cambios producidos en las propiedades del adhesivo y las uniones adhesivas no se debían sólo al efecto de la sílice, sino que la morfología y, por tanto, las propiedades, del propio adhesivo estaban afectadas [Klug 1999].

Otro tipo de partícula nanométrica basada en la sílice son los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS, *polyhedral-oligomeric-silsesquioxanes*), que son paralelepípedos nanométricos con sustituyentes orgánicos. Los sustituyentes pueden ser inactivos, físicamente compatibles con la matriz, o reactivos, que promueven reacciones de curado o injerto en la red polimérica. El efecto de la adición de pequeñas cantidades de POSS a adhesivos epoxi depende mucho de la nanoestructura de la red epoxi/POSS, que a su vez depende de los grupos funcionales que posea [Dodiuk 2005]. Los valores más elevados de resistencia a cizalladura y pelado se obtienen cuando los grupos funcionales son compatibles con la matriz epoxi, dando lugar a adhesivos nanorreforzados con mayor temperatura de transición vítrea. Los valores más elevados de resistencia a cizalladura y pelado se obtienen cuando el grado de entrecruzamiento de los adhesivos nanorreforzados es alto. Debido a la elevada área superficial del POSS, sólo se necesitan cantidades relativamente pequeñas (inferiores al 4 % en peso) para causar cambios significativos en las propiedades de la resina epoxi. De hecho, una cantidad excesiva de estas nanopartículas provoca la plastificación de la matriz, disminuyendo la resistencia de la unión.

Por último, Bhowmik y colaboradores demostraron que la exposición a una radiación de alta energía de resinas epoxi reforzadas con un 10 % en peso de nanopartículas de silicato provoca un aumento de su densidad de entrecruzamiento, afectando al comportamiento global y las propiedades mecánicas del polímero

nanorreforzado [Bhowmik 2009]. De hecho, obtuvieron un aumento de más del 100 % de la resistencia a cizalladura de uniones de titanio cuando el adhesivo estaba reforzado con nanopartículas de silicato expuesto a radiación de alta energía, con respecto a la resistencia del adhesivo sin modificar.

I.6.2. Adhesivos epoxi con nanotubos de carbono

A pesar del gran volumen de resultados que se puede encontrar sobre resinas epoxi con nanotubos de carbono, es difícil encontrar investigaciones sobre la aplicación de estos materiales compuestos nanorreforzados como adhesivo. Esta dificultad aumenta cuando, además, se impone la condición de que los sustratos utilizados para las uniones sean materiales compuestos epoxi/fibra de carbono. De hecho, solamente se ha encontrado un trabajo publicado sobre la utilización de un adhesivo epoxi modificado con CNT para unir estos materiales [Hsiao 2003] y, otro en el que la unión se realiza entre un sustrato de este material compuesto y un sustrato de aluminio [Meguid 2004].

En el primer caso, los autores observaron aumentos de la resistencia a cizalladura del 31 y el 46 % al añadir 1 y 5 % en peso de MWCNT, respectivamente, a una resina epoxi. Estos incrementos se asocian a las mejores propiedades mecánicas del adhesivo nanorreforzado y al cambio en el modo de fallo de las uniones. Mientras que, con el adhesivo sin modificar, la unión falla por la intercara adhesivo-sustrato; al añadir nanotubos de carbono la fractura se propaga a través del sustrato. Los nanotubos transfieren de forma efectiva la tensión a las fibras de carbono de los laminados, de forma que el fallo se produce en el material compuesto, lo que explica el daño que se observa en estas fibras tras el ensayo [Hsiao 2003].

En el segundo artículo encontrado, Meguid y Sun comprobaron que la presencia de nanotubos de carbono dispersos homogéneamente en un adhesivo epoxi comercial provoca un aumento de la resistencia adhesiva a tracción y cizalladura, en uniones a tope y solape simple, respectivamente [Meguid 2004]. Estos autores proponen que los CNT que se sitúan en la intercara constituyen puntos de unión adhesiva, aumentando su

resistencia mediante anclaje mecánico. Sin embargo, parece que hay un número límite de nanotubos, que en este caso corresponde al 2,5 % en masa, por encima del cual se observa una caída de propiedades. Esto se debe a que una vez que los CNT llenan los huecos y porosidades y se establecen todos los puntos de contacto, los nanotubos adicionales no ayudan a mejorar la adhesión y pueden formar aglomerados que actúan como puntos de iniciación de fallo, que podrían reducir la resistencia y rigidez del adhesivo.

Otra de las características de las uniones adhesivas que se espera mejorar con la adición de nanotubos es la durabilidad. Uno de los inconvenientes de las resinas epoxi es que absorben agua, lo que provoca plastificación, con la consiguiente caída de T_g y resistencia, tanto del adhesivo como de la unión adhesiva [John 1991, Nève 1992]. Yu y colaboradores analizaron el efecto de la adición de nanotubos a un adhesivo epoxi en la durabilidad de uniones de sustratos de aluminio [Yu 2009]. El ensayo en cuña desarrollado por Boeing (*Boeing wedge test*), muy utilizado para estudios de durabilidad, provoca una concentración de tensiones relativamente alta en o cerca de la intercara de la unión y es sensible al ataque ambiental, por eso fue seleccionado para esta investigación. Los autores comprobaron que la presencia de CNT reduce la longitud de grieta inicial, ralentiza la propagación de grieta y aumenta el tiempo que aguantan las uniones sumergidas en agua antes de su rotura. En resumen, comparados con el adhesivo sin modificar, los adhesivos epoxi nanorreforzados resisten mucho mejor el ataque del agua, de forma que los efectos adversos en la resistencia y durabilidad no son tan significativos. Este comportamiento se atribuye a las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono y su naturaleza hidrofóbica.

Por último, es importante destacar que se han llevado a cabo algunas investigaciones sobre la modificación de adhesivos epoxi comerciales mediante la adición de nanotubos de carbono [Gerson 2010] o la comparación de resinas epoxi con adhesivos epoxi conductores comerciales [Heimann 2009]. Estos trabajos se centran principalmente en las propiedades eléctricas, de cara a sustituir los adhesivos eléctricamente conductores utilizados actualmente y, sobre todo, las soldaduras que se utilizan en electrónica. Sin embargo, también analizan el comportamiento mecánico y

térmico de estos adhesivos modificados con CNT, obteniendo por ejemplo un incremento de la temperatura de transición vítrea con respecto al adhesivo sin modificar, o incrementos de difusividad y conductividad térmica, multiplicando por 4 el valor de la resistencia a cizalladura, con respecto a un adhesivo comercial con partículas de plata. Además de la literatura científica, estos resultados han dado lugar a multitud de patentes sobre procedimientos de fabricación de materiales compuestos epoxi/CNT y aplicación de estos materiales como adhesivos, recubrimientos protectores o matrices de materiales compuestos [Bessette 2005, Calvi 2009, Takahiro 2006, Wang 2008b, Wyland 2006].

I.6.3. Adhesivos epoxi con nanofibras de carbono

Hasta la actualidad se ha investigado muy poco sobre estos materiales, obteniendo resultados que varían en función de los sustratos utilizados. En uniones a tope de aluminio con adhesivo epoxi reforzado con CNF sin tratar, Xu y colaboradores obtuvieron valores de resistencia a tracción inferiores a los de las mismas uniones con adhesivo sin reforzar [Xu 2007]. En cambio, al utilizar sustratos de PMMA la resistencia a tracción aumentaba o al menos se mantenía constante, mientras que en uniones a solape la resistencia a cizalladura era aproximadamente la misma que con el adhesivo puro. Los autores atribuyen los discretos resultados obtenidos a una transferencia de tensiones ineficiente en la intercara matriz/refuerzo, así como a la gran diferencia que existe entre las propiedades de ambos componentes, que genera elevadas tensiones interfaciales [Xu 2005]. Ellos sugieren que las propiedades mejorarían al utilizar nanofibras continuas, evitando de esta forma los problemas de transferencia de tensiones en los extremos de los nanorrefuerzos. Cabe destacar que no se ha encontrado ninguna publicación sobre la tenacidad de uniones obtenidas mediante la utilización de un adhesivo epoxi con nanofibras de carbono.

Aunque en los pocos estudios realizados sobre el tema no se han obtenido mejoras de la resistencia de uniones adhesivas gracias a la adición de CNF, ya se ha demostrado que la conductividad eléctrica y térmica de las resinas epoxi sí mejora con la adición de

estos nanorrefuerzos [Lafdi 2008]. Gibson y colaboradores modificaron un adhesivo epoxi comercial añadiéndole nanofibras de carbono sin recubrir y recubiertas con plata [Gibson 2005]. Además de comprobar que se produce una importante caída de la resistividad eléctrica y un aumento de la conductividad térmica, los resultados de los ensayos a cizalladura muestran que la resistencia de las uniones se mantiene prácticamente igual que con el adhesivo sin modificar, utilizando tanto sustratos metálicos como de material compuesto. Los mejores resultados se obtienen utilizando una combinación de los dos tipos de nanofibras: 8 y 2 % en volumen de CNF recubiertas y sin recubrir, respectivamente.

La mojabilidad es una característica muy importante a la hora de utilizar un adhesivo. Aunque hay muchos estudios sobre este tema, la mayoría se llevan a cabo para comparar diferentes tratamientos superficiales realizados sobre una superficie sólida, y no es muy habitual evaluar la capacidad de mojado de diferentes adhesivos, o adhesivos modificados. Fu y colaboradores publicaron un trabajo muy completo sobre la mojabilidad de resinas epoxi modificadas con nanofibras de carbono con diferentes grupos funcionales [Fu 2010]. Aunque en este artículo los autores no estudian su aplicación como adhesivo, obtuvieron unos resultados muy interesantes. La adición de nanofibras de carbono a la resina epoxi provoca: 1) una disminución de la tensión superficial, 2) una reducción del ángulo de contacto inicial y en equilibrio sobre un sustrato de vidrio liso, y 3) un aumento de la velocidad de mojado, expresada como la variación del ángulo de contacto por unidad de tiempo. Los mejores resultados se obtienen con las nanofibras reactivas (obtenidas de la reacción entre nanofibras funcionalizadas y un diluyente), que además modifican el mojado de la resina epoxi sobre un tejido de fibras. Para este estudio se depositaron gotas de resina pura y reforzada sobre el tejido, y se analizó la forma en que penetraban entre las fibras. Con la resina pura quedaba aire atrapado en los surcos del tejido, mientras que al añadir nanofibras reactivas la gota de resina llena perfectamente los huecos de la superficie. Neema y colaboradores realizaron una investigación similar, obteniendo resultados parecidos en los valores de tensión superficial, ángulo de contacto y velocidad de mojado [Neema 2006].

Para concluir este capítulo de introducción, la tabla I.10 resume algunos resultados de resistencia de uniones adhesivas de diferentes materiales utilizando adhesivos epoxi con diferentes tipos de refuerzos nanométricos

Table I.11. Lap shear strength of different adhesive joints: comparison between neat and nanoreinforced epoxy adhesive.

Filler	Substrate	Neat adhesive	Nanoreinforced adhesive	Variation	Ref.
SiO ₂ nanoparticles	Al	25.5	28.5	+12	<i>Klug 1999</i>
	Al	20.8	23.0	+11	<i>Kinloch 2003</i>
	Ti	25	40	+60	<i>Bhowmik 2009</i>
POSS	Al	21	24	+14	<i>Dodiuk 2005</i>
MWCNT	CF/epoxy	-	-	+46	<i>Hsiao 2003</i>
Al ₂ O ₃ nanofibres	Al-CF/epoxy	-	-	+30	<i>Meguid 2004</i>
CNF	PMMA	28.0	32.5	+16	<i>Xu 2007</i>

CAPÍTULO II:

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo de investigación es **desarrollar un adhesivo epoxi reforzado con nanofibras o nanotubos de carbono para aumentar la energía de fractura de uniones de material compuesto epoxi/fibra de carbono, sin perjudicar su resistencia y permitiendo la disipación de cargas electrostáticas.**

Para alcanzar este objetivo se han llevado a cabo las siguientes etapas:

1. Realizar una caracterización morfológica de los nanotubos y nanofibras de carbono que se añaden al adhesivo epoxi, determinando mediante microscopía electrónica su estructura y dimensiones. Esto permitirá explicar las diferencias que se producen en los adhesivos cuando están reforzados con uno u otro nanorrefuerzo.
2. Analizar la influencia del tratamiento superficial de materiales compuestos epoxi/fibra de carbono en sus propiedades superficiales. Para ello, se realizarán tres tratamientos superficiales diferentes (tejido pelable, granallado con partículas de alúmina y plasma atmosférico) y se determinará la morfología, rugosidad y energía superficial de los materiales compuestos sin tratar y con los diferentes tratamientos. Estas características tienen una gran influencia en las propiedades de las uniones adhesivas, por lo que es importante conocerlas para poder establecer una correlación entre ambas.

3. Estudiar el efecto de la adición de nanofibras y nanotubos de carbono en diferentes propiedades de una resina epoxi:
- Mezclas de prepolímero epoxi con nanorrefuerzos: se analizará la viscosidad de las mezclas sin curar y su ángulo de contacto sobre la superficie de los sustratos con diferentes tratamientos superficiales. La viscosidad es una propiedad muy importante durante el proceso de dispersión de los nanorrefuerzos, y puede limitar el contenido de los mismos. El ángulo de contacto determina cómo moja el adhesivo la superficie de los sustratos, por lo que su determinación resulta de gran utilidad.
 - Proceso de curado: existe mucha controversia sobre el efecto de los nanorrefuerzos en la reacción de curado de resinas epoxi. Por ello se determinará la entalpía de reacción y temperatura de pico en ensayos dinámicos de resina con diferentes contenidos de nanofibras y nanotubos de carbono. También se analizará la cinética del curado isoterma de resina con nanotubos.
 - Materiales compuestos epoxi/CNF y epoxi/CNT: utilizando diferentes técnicas de ensayo se estudiará el estado de dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz, la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos, su módulo de almacenamiento, propiedades a tracción y resistividad eléctrica. Estas propiedades se relacionarán con la viscosidad y las características del proceso de curado para explicar la influencia de las nanofibras y los nanotubos en el adhesivo epoxi utilizado.
 - Durabilidad: las resinas epoxi absorben agua cuando se encuentran en ambientes húmedos, lo que modifica sus propiedades. Se analizará el efecto de un proceso de envejecimiento hidrotérmico en las propiedades de la resina epoxi, y cómo influyen los nanorrefuerzos en las propiedades obtenidas tras este proceso.

- Precurado: los nanotubos de carbono utilizados están funcionalizados con grupos amino. Para favorecer la reacción de la resina epoxi con estos grupos se propone un tratamiento térmico previo a la adición del entrecruzante. Mediante estudios de viscosidad, reacción de curado y microscopía electrónica se determinará si este tratamiento cumple con su objetivo.
4. Analizar el efecto de los diferentes tratamientos superficiales y el refuerzo de los adhesivos en las propiedades de las uniones adhesivas. Una vez conocidas las propiedades de los adhesivos nanorreforzados y las características superficiales de los sustratos, se fabricarán uniones adhesivas con diferente geometría para determinar la resistencia a cizalladura, energía de fractura en modo I y durabilidad. Además, mediante microscopía electrónica de barrido, se analizarán las superficies de fractura para determinar el modo de fallo y los mecanismos microscópicos que provocan los cambios de propiedades obtenidos. El objetivo es poder explicar los resultados obtenidos en función de las propiedades de los adhesivos y sustratos.
 5. Modificar un adhesivo comercial mediante la adición de nanotubos de carbono. Utilizando el mismo procedimiento, se llevará a cabo la modificación de un adhesivo epoxi comercial bicomponente para comparar el efecto que provocan los nanotubos con el obtenido al utilizar una formulación epoxídica básica como adhesivo. Además, se determinará también si el efecto de los diferentes tratamientos superficiales depende del adhesivo epoxi utilizado.

Aunque esta tesis doctoral tiene un carácter principalmente científico, algunos de los objetivos que se proponen tienen una componente tecnológica. La aplicación que se propone es la unión de material compuesto epoxi/fibra de carbono, que se utiliza como material estructural en sectores industriales tan importantes como el aeronáutico. La unión adhesiva de estos materiales también tiene una gran importancia en el sector de la energía eólica. Con respecto a los adhesivos epoxi convencionales, se pretende reducir la resistividad eléctrica hasta conseguir la disipación de cargas electrostáticas y mejorar

OBJETIVOS

la energía de fractura de las uniones, añadiendo contenidos muy bajos de nanofibras y nanotubos de carbono (inferiores al 1 % en masa), de forma que el resto de las propiedades de los adhesivos mejoren ligeramente o al menos no resulten perjudicadas. Se analizará la influencia de diferentes tratamientos superficiales para determinar cual proporciona la mejor combinación de resistencia, energía de fractura y durabilidad.

CAPÍTULO III:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1. MATERIALES DE PARTIDA

III.1.1. Adhesivo

El material utilizado como adhesivo es una resina epoxi bicomponente formada por un precursor epoxídico y un entrecruzante.

El precursor epoxídico es diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, figura III.1) de 178 g/equivalente epoxi, lo que implica un grado de polimerización n igual a 0,06. Debido a su bajo peso molecular (356 g/mol) es un líquido de relativamente baja viscosidad a temperatura ambiente, lo que permite obtener una elevada densidad de entrecruzamiento y mayor uniformidad química con respecto al DGEBA de mayor peso molecular [Petrie 2006].

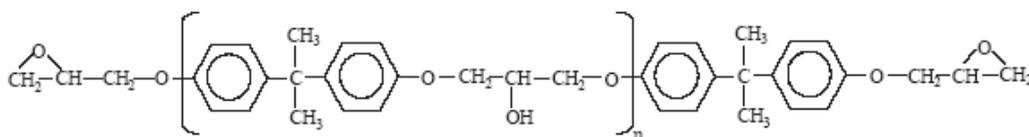


Figure III.1. Molecule of DGEBA.

Como entrecruzante se ha utilizado 4,4'-metilendianilina (DDM, figura III.2), que es una amina aromática con un peso molecular de 198 g/mol, o lo que es lo mismo, 49,5 g/equivalente amina. Esta sustancia es sólida a temperatura ambiente, y tiene un punto de fusión de 92 °C. El curado de resinas epoxi con DDM, que se realiza a alta temperatura, permite obtener un elevado grado de entrecruzamiento y una temperatura de transición vítrea de hasta 170 °C [Petrie 2006]. Ambos componentes de la resina epoxi han sido suministrados por Sigma-Aldrich.

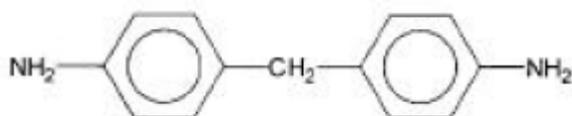


Figure III.2. Molecule of DDM.

Para modificar el sistema epoxídico DGEBA/DDM se han empleado dos tipos diferentes de refuerzos nanométricos de carbono: nanofibras y nanotubos. Las nanofibras de carbono utilizadas, GANF-1, han sido sintetizadas por el Grupo Antolín. Según datos del fabricante, su diámetro oscila entre 20-80 nm y tienen una longitud mayor que 30 μm (Tabla III.1). Para su obtención se ha empleado un proceso continuo a partir de la descomposición en fase gaseosa de hidrocarburos en presencia de partículas catalíticas metálicas (CCVD, *catalytic carbon vapour deposition*), por la técnica del catalizador flotante, a temperaturas cercanas a 1100 °C [Antolin].

Los nanotubos de carbono utilizados son nanotubos de pared múltiple fabricados por Nanocyl (Nanocyl®-3152) mediante un proceso de CCVD. Según el fabricante, tienen un diámetro inferior a 10 nm y su longitud es menor que 1 μm (Tabla III.2). Estos nanotubos fueron suministrados con una pureza en carbono superior al 95 % (sin impurezas de carbono amorfo detectables por TEM de alta resolución) y funcionalizados con grupos amino (< 0,5 % NH_2).

Table III.1. Properties of the carbon nanofibres GANF-1 [*Antolin*].

Property	Method of measurement	Value
Fibre diameter	TEM	20-80 nm
Fibre length	SEM	> 30 μm
Real density	-	> 1.97 g/cm^3
Apparent density	-	0.060 g/cm^3
Specific surface area	BET method	150-200 m^2/g
Surface energy	-	$\approx 120 \text{ mJ}/\text{m}^2$
Electrical resistivity	-	$10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$
Carbon purity	-	92-94 %
Catalyst content	-	6-8 %
Young's modulus	Theoretical value	230 GPa
Tensile strength	Theoretical value	2.7 GPa

TEM: transmission electron microscopy
SEM: scanning electron microscopy

Table III.2. Properties of carbon nanotubes Nanocyl-3152 [*Nanocyl*].

Property	Method of measurement	Value
Average diameter	TEM	9.5 nm
Length (average)	TEM	< 1 μm
Real density	-	$\approx 1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$
Specific surface area	BET method	$\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$
Carbon purity	TGA	> 95 %
Metal oxide (impurity)	TGA	< 5 %
Amorphous carbon & carbon shells (impurity)	HRTEM	Not detectable
-NH ₂ functionalization	XPS	< 0.5 %

TEM: transmission electron microscopy
TGA: thermogravimetric analysis
HRTEM: high resolution transmission electron microscopy
XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

III.1.2. Sustratos

Para realizar las uniones adhesivas se han utilizado sustratos de material compuesto epoxi/fibra de carbono fabricados por el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) utilizando preimpregnados suministrados por Hexcel. Estos preimpregnados tienen una matriz epoxi tenaz de altas prestaciones con una amina aromática como entrecruzante, para aplicación en estructuras primarias de aeronáutica, denominada HexPly® 8552. Por cuestiones de disponibilidad se han utilizado dos preimpregnados unidireccionales distintos con la misma matriz, la única diferencia es el tipo de fibra de carbono. Para las uniones a solape los sustratos tienen fibra de carbono de módulo intermedio HexTow® IM7, mientras que el material compuesto utilizado para los ensayos de energía de fractura está constituido por fibra de carbono de alta resistencia HexTow® AS4. En ambos casos, el contenido en fibra es de aproximadamente el 57,5 % en volumen y cada fibra está formada por 12.000 filamentos. La tabla III.3 muestra las principales propiedades mecánicas de los preimpregnados una vez curados.

Los paneles de material compuesto se obtuvieron mediante el apilamiento secuencial de láminas de preimpregnado, previamente cortadas, siguiendo la secuencia $[0]_{10}$ en los paneles utilizados para los ensayos de resistencia adhesiva y $[0]_{24}$ para los ensayos de energía de fractura. De esta forma, se obtuvieron laminados unidireccionales con un espesor final de 2,5 y 3,3 mm, respectivamente, después de su curado en autoclave con bolsa de vacío. Este proceso se realizó a una temperatura de 180 °C durante 2 horas, con una presión de 6 bar. La figura III.3 muestra de forma esquemática la composición de la bolsa de vacío empleada en este trabajo, que consta de los siguientes elementos:

- Película desmoldeante Tygavac RF-260-R.
- Tejido respirador de bolsa de vacío Ultraweave 1332.
- Masilla de cierra para la bolsa de vacío Tygavac TV-200-Y.
- Película de bolsa de vacío NBF-704.

- Placa pisa de acero inoxidable AISI 304 de 1,5 mm de espesor para obtener un acabado superficial liso en la cara superior de los paneles.

Table III.3. Properties of cured prepregs based on the fibre type [Hexcel].

Property	Carbon fibre	
	AS4	IM7
Nominal cured ply thickness	0.130 mm	0.131 mm
Nominal laminate density	1.58 g/cm ³	1.57 g/cm ³
0° tensile strength	2207 MPa	2724 MPa
90° tensile strength	81 MPa	111 MPa
0° tensile modulus	141 GPa	164 GPa
90° tensile modulus	10 GPa	12 GPa
0° compression strength	1531 MPa	1690 MPa
0° compression modulus	128 GPa	150 GPa
0° interlaminar shear strength	128 MPa	137 MPa
In-plane shear strength	114 MPa	120 MPa

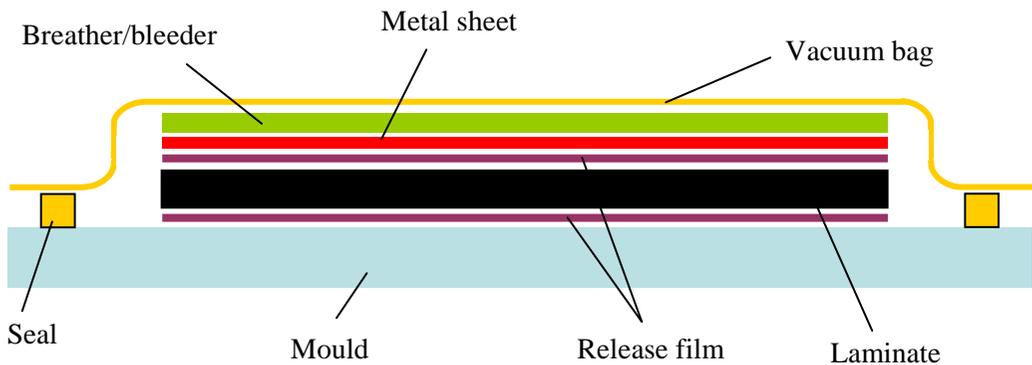


Figure III.3. Scheme of the vacuum bag used to manufacture the composite material panels.

III.1.3. Adhesivos comerciales

Como última etapa de este trabajo se ha modificado un adhesivo comercial con nanotubos de carbono, para analizar si el comportamiento es el mismo que al modificar un adhesivo básico formado únicamente por un monómero epoxi y un entrecruzante. El adhesivo seleccionado fue Hysol 9492, que es un adhesivo epoxi bicomponente de alta resistencia térmica y mecánica.

Además, se ha analizado también el efecto de los tratamientos superficiales de los sustratos en uniones con un adhesivo comercial. Para esta comparación, se han utilizado los adhesivos Hysol 9492 y 9497. Los criterios para seleccionar estos adhesivos fueron los siguientes:

- Bicomponente, para la posible adición del nanorrefuerzo en el componente epoxi, evitando el curado si se requiere incrementar la temperatura para facilitar el proceso de dispersión.
- Elevada resistencia térmica (que está determinada por temperatura de transición vítrea).
- Composición química lo más parecida posible al adhesivo DGEBA/DDM, es decir, se han seleccionado adhesivos con una parte A (resina) basada en DGEBA y una parte B (entrecruzante) con aminas.
- Relativamente baja viscosidad, para conseguir una mejor dispersión del nanorrefuerzo.
- Solubilidad del componente epoxídico en el disolvente utilizado para la dispersión.

La tabla III.4 muestra los valores de propiedades físicas de los adhesivos Hysol 9492 y 9497 suministrados por el fabricante.

Table III.4. Typical properties of commercial adhesives cured for 7 days at 22 °C [Henkel].

Property	Adhesive	
	Hysol 9492	Hysol 9497
Coefficient of thermal expansion	$63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (in the range from -40 to 80 °C)	$50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (below T_g) $104 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (above T_g)
Coefficiente of thermal conductivity	0.3 W/(m·K)	1.4 W/(m·K)
Tensile strength	31 MPa	52.6 MPa
Tensile modulus	6.70 GPa	2.42 GPa
Compressive strength	80 MPa	112.5 MPa
Elongation	0.8 %	2.9 %
Shore hardness D	80	83
Dielectric constant (1 kHz)	6.1	5.5
Dissipation factor (1 kHz)	0.09	0.038
Glass transition temperature	-	67 °C

III.2. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS

Una de las variables que se ha analizado es el tratamiento superficial de los laminados antes de realizar las uniones adhesivas. Los tratamientos que se han seleccionado son: *peel ply*, granallado y plasma. El tratamiento con *peel ply* se ha seleccionado por su facilidad para generar una superficie limpia y rugosa. El granallado también origina un alto grado de rugosidad, al tiempo que elimina la contaminación superficial de los sustratos. El tratamiento con plasma requiere un equipamiento más complejo y, al contrario que los anteriores métodos, produce una modificación química de la superficie sin cambiar, al menos desde un punto de vista microestructural, su topografía.

III.2.1. Tejido pelable (*peel ply*)

El tratamiento superficial mediante *peel ply* consiste en la aplicación de un tejido que se coloca sobre una de las superficies del material compuesto durante el proceso de fabricación, después de apilar todas las capas de preimpregnado que formarán el laminado. Durante el proceso de curado, este tejido se impregna con la última capa de resina del laminado, de forma que cuando se retira, justo antes de realizar la unión, da lugar a una superficie limpia y rugosa, cuya topografía es el negativo del tejido utilizado. En este caso se ha empleado un tejido de poliéster sin desmoldeante denominado “Release ply C”, fabricado por AIRTECH Europe Sarl, cuyas principales características se muestran en la tabla 5.

Table III.5. Properties of the peel ply [Airtech].

Property	Value
Maximum recommended use temperature	204 °C
Fibre type	Polyester
Fabric construction: warp x fill	409 x 331 ends/dm x picks/dm
Weight	64 g/m ²
Thickness	0.101 mm
Colour	White
Extractables	0.5 % by weight

III.2.2. Granallado

El granallado con arena se ha realizado con un equipo de proyección de la marca Guyson, modelo Jetstream 22. Se ha utilizado alúmina de grado 220 (60-70 µm de diámetro) y se han realizado 3 pasadas, manteniendo la boquilla a 10-15 cm de la superficie del sustrato y formando un ángulo aproximado de 45°. A continuación las superficies se limpiaron con acetona y aire comprimido para eliminar las partículas de alúmina que hubieran podido quedar sobre la superficie.

III.2.3. Plasma

El tratamiento con plasma se ha llevado a cabo en las instalaciones de Airbus con un sistema de plasma atmosférico suministrado por PlasmaTreat. Este sistema está formado por tres componentes principales: un generador FG3001, un transformador de alta tensión y una tobera de plasma PFW10 equipada con una boquilla rotativa RD1004 que genera un haz cónico. El generador convierte la energía eléctrica en una corriente pulsada de alta frecuencia, que pasa a través del transformador que aumenta el voltaje.

El plasma atmosférico se genera dentro de la tobera mediante una descarga de alta tensión, y es expulsado hacia fuera por el flujo de aire comprimido, a través de la boquilla [*Plasmatreat*].

El tratamiento se ha realizado situando las muestras sobre una plataforma móvil que se desplazaba a una velocidad de 1,2 m/min bajo la boquilla de plasma, manteniendo una distancia entre esta boquilla y la superficie de los sustratos de 7 mm. Se ha utilizado un potencial de 246 V y una intensidad de 2,5 A, obteniéndose una potencia de 615 W durante el tratamiento.

III.3. FABRICACIÓN DE LOS ADHESIVOS

Debido a la gran tendencia de los nanotubos y nanofibras de carbono a formar aglomerados, para la fabricación del adhesivo nanorreforzado se utiliza un procedimiento con varias etapas que incluye la utilización de un disolvente y diferentes técnicas de agitación. En un trabajo previo realizado en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos [*Prolongo 2008*], se seleccionaron las condiciones idóneas de este procedimiento, que se muestra de forma esquemática en la figura III.4 y se describe a continuación:

1. En primer lugar, se prepara una suspensión de los nanorrefuerzos en cloroformo mediante agitación a 45 °C durante 30 minutos. El volumen de cloroformo utilizado, en mililitros, es 100 veces la masa de nanorrefuerzo en gramos.
2. Se añade el monómero epoxi (DGEBA). Para homogeneizar la mezcla resultante, se agita con un agitador de palas AGV-8, de Bunsen, a 150 rpm durante 30 minutos.
3. Después se utiliza un ultrasonicador UP400S de 400 W y 24 kHz, de la marca Hielscher, para dispersar los nanorrefuerzos. Los ultrasonidos se aplican durante 45 minutos, con una amplitud y un pulso del 50 %, empleando un sonicador cilíndrico de 14 mm de diámetro. La mezcla nanorrefuerzo/cloroformo/DGEBA se mantiene a una temperatura de 45 °C, tanto en esta etapa como en la anterior.
4. A continuación, se elimina el disolvente por evaporación, para lo cual se hace vacío y se mantiene la mezcla a 90 °C durante 24 horas, manteniendo agitación mecánica durante todo el proceso.
5. Una vez eliminado el cloroformo, y sólo cuando el refuerzo son nanotubos de carbono, se realiza un tratamiento de precurado, que consiste en calentar la mezcla DGEBA/CNT a 130 °C durante 1 hora para provocar la reacción química de los grupos amino de los nanotubos con los grupos oxirano del DGEBA. De esta forma, se pretende crear un enlace entre el DGEBA y los CNT que reduzca la tendencia a

la aglomeración de los nanotubos y aumente la resistencia en la intercara del material curado.

6. Por último, con la mezcla DGEBA/nanorrefuerzo a 130 °C, se añade el entrecruzante y, una vez disuelto, se lleva a cabo el proceso de curado en una estufa. Éste consta de dos etapas: 3 horas a 150 °C y 1 hora a 180 °C. El cálculo de la cantidad de entrecruzante que se añade en proporción estequiométrica, se determina con la siguiente fórmula:

$$m_{DDM} = m_{DGEBA} \cdot \frac{49,6}{178} \quad (\text{III.1})$$

Para la fabricación de las probetas utilizadas para los ensayos de DMTA, tracción, durabilidad y las medidas de resistividad eléctrica, se han utilizado diferentes moldes de acero precalentados a 150 °C, a los que se ha aplicado previamente una capa de desmoldeante Marbocote Eco. Las probetas de tracción se obtienen directamente con las dimensiones especificadas en la norma, mientras que para los ensayos de DMTA y caracterización eléctrica es necesario ajustar las dimensiones mediante corte y desbaste de las probetas obtenidas. Para la fabricación de las uniones adhesivas, la mezcla se aplica directamente sobre los sustratos a temperatura ambiente. En el caso de las uniones a solape, se ha utilizado un molde con un escalón de la altura adecuada para conseguir que el adhesivo tenga siempre el espesor que indica la norma. Para las uniones utilizadas en los ensayos de energía de fractura, se han colocados unos insertos en ambos extremos de la unión para conseguir el espesor de adhesivo deseado.

Se han fabricado adhesivos con diferentes contenidos de nanorrefuerzos: 0,1 %, 0,25 % y 0,5 % CNT, y 0,25 %, 0,5 %, 1 % y 3 % CNF, siendo estos porcentajes en masa con respecto al DGEBA. En los materiales compuestos reforzados con CNTs se han utilizado contenidos inferiores que con CNF. Esto se debe a que, como las propiedades de los nanotubos de carbono son mejores que las de las nanofibras, se espera obtener mejores propiedades con contenidos inferiores de nanorrefuerzo. Por otra parte, debido a la mayor superficie específica de los nanotubos, su adición provoca un mayor incremento de la viscosidad de la resina y dificulta la dispersión, limitando el

contenido máximo que se puede añadir, como se comentará más adelante. Algunos de los contenidos indicados no se han utilizado para todos los ensayos, por motivos que se justificarán en su momento. En todos los casos, se ha analizado el adhesivo sin reforzar para poder determinar el efecto de la adición de nanorreforzos.

En el caso de los adhesivos comerciales, el curado se ha realizado a 120 °C durante 30 minutos. La modificación del adhesivo Hysol 9492 se ha llevado a cabo añadiendo un contenido de nanotubos del 0,25 % en masa, siguiendo el mismo procedimiento que para la resina DGEBA/DDM.

En la tabla III.6 es un listado de la composición de todos los materiales fabricados, junto con la nomenclatura utilizada para su designación.

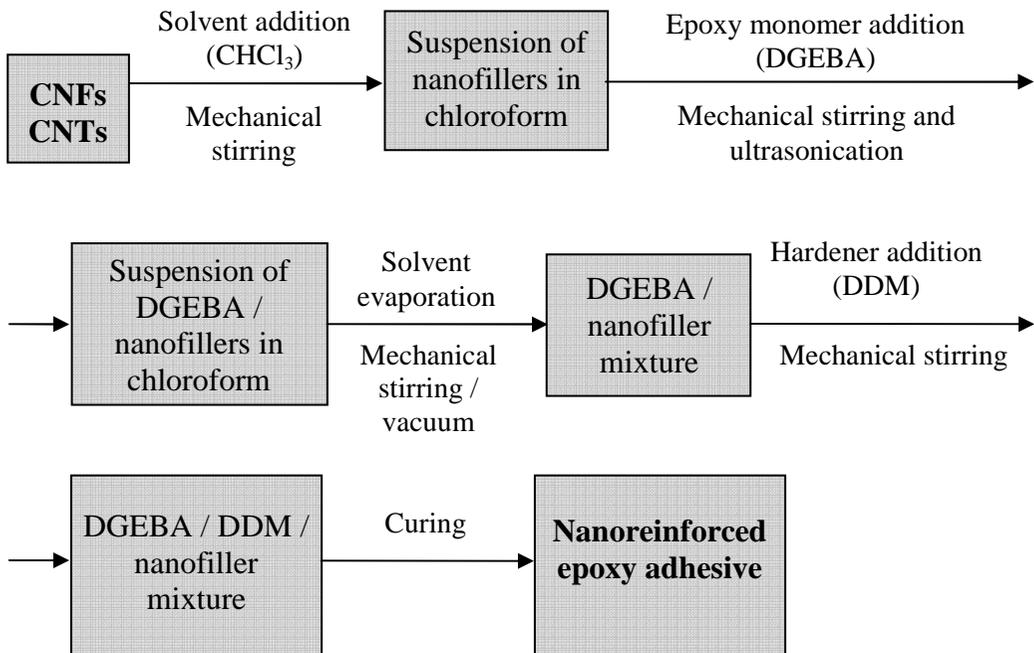


Figure III.4. Scheme of the manufacturing procedure of nanoreinforced adhesives.

Table III.6. Nomenclature of the different materials manufactured in this work

Code	Composition
D-0	DGEBA
D-0.1NT	DGEBA / 0.1 wt.% CNT
D-0.25NT	DGEBA / 0.25 wt.% CNT
D-0.5NT	DGEBA / 0.5 wt.% CNT
D-0.1NTp	DGEBA / 0.1 wt.% CNT precured
D-0.25NTp	DGEBA / 0.25 wt.% CNT precured
D-0.5NTp	DGEBA / 0.5 wt.% CNT precured
D-0.25NF	DGEBA / 0.25 wt.% CNF
D-0.5NF	DGEBA / 0.5 wt.% CNF
D-1NF	DGEBA / 1.0 wt.% CNF
D-3NF	DGEBA / 3.0 wt.% CNF
E-0	DGEBA / DDM
E-0.1NT	DGEBA / DDM / 0.1 wt.% CNT
E-0.25NT	DGEBA / DDM / 0.25 wt.% CNT
E-0.1NTp	DGEBA / DDM / 0.1 wt.% CNT precured
E-0.25NTp	DGEBA / DDM / 0.25 wt.% CNT precured
E-0.25NF	DGEBA / DDM / 0.25 wt.% CNF
E-0.5NF	DGEBA / DDM / 0.5 wt.% CNF
E-1NF	DGEBA / DDM / 1.0 wt.% CNF
H9492	Hysol 9492
H9492-0.25NT	Hysol 9492 / 0.25 wt.% CNT
H9497	Hysol 9497

III.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.4.1. Caracterización morfológica

III.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se ha utilizado para evaluar diferentes características morfológicas y superficiales de los materiales utilizados en este trabajo. En primer lugar, se ha empleado para analizar la morfología de los sustratos utilizados para las uniones adhesivas, tanto las secciones transversal y longitudinal como la superficie, sin tratar y con los diferentes tratamientos aplicados. Además, se ha empleado para estudiar el grado de dispersión de los nanorrefuerzos en la resina y la superficie de fractura obtenida tanto en los ensayos mecánicos de los adhesivos como las uniones adhesivas.

Se han empleado dos microscopios electrónicos de barrido: ESEM XL30 de Philips y SEM S-3400N de Hitachi. Ambos microscopios tienen acoplados detectores de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. El microscopio de Philips, que puede trabajar en modo ambiental, tiene además un detector de electrones secundarios gaseosos y otro de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) que permite realizar análisis composicionales semicuantitativos. En todos los casos, se emplearon voltajes comprendidos entre 15-20 kV.

Las superficies de fractura fueron metalizadas con una aleación de oro dopada con paladio. Para ello se utilizó una metalizadora de Bal-Tec, modelo SCD-005. Las condiciones utilizadas para obtener el recubrimiento, de aproximadamente 15 nm de espesor, fueron una intensidad de 30 mA y un tiempo de 120 segundos. Una vez recubierta la muestra, se cierra el circuito por el que circulará la corriente eléctrica con pintura de grafito desde la superficie de la muestra hasta el portamuestras de aluminio.

Las superficies de los sustratos se observaron en modo ambiental, con una presión de vapor en la cámara del microscopio de 0,5-0,8 torr, utilizando el detector de electrones secundarios gaseosos.

III.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

Se ha utilizado un FEG-SEM, Nova NanoSEM FEI 230 de Philips, que tiene una resolución de 1 nm, para analizar el grado de aglomeración en que se encuentran los nanotubos y nanofibras de carbono en estado de recepción. Además, debido a que tiene mayor resolución que un SEM convencional, se ha utilizado para observar con mayor detalle algunas superficies de fractura, con el objetivo de analizar si la presencia de los nanorrefuerzos ha dado lugar a la aparición de nuevos mecanismos de aumento de tenacidad. Para su observación, las muestras se recubrieron en las mismas condiciones que las muestras de SEM. Los voltajes utilizados estaban comprendidos entre 3 y 5 kV.

III.4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se ha empleado para analizar las características morfológicas de los nanotubos y nanofibras de carbono. Para ello, los nanorrefuerzos fueron dispersados en acetona y colocados en una rejilla de cobre para observación de muestras en TEM. Por otra parte, también se estudió por TEM el grado de dispersión de los nanorrefuerzos en la resina epoxi. Para ello, las muestras fueron cortadas a -100 °C con un ultramicrotomo Leica EM FCS equipado con una cuchilla de diamante. El microscopio utilizado fue el modelo Tecnai 20 de 200 kV de la marca Philips, con una resolución de 0,27 nm.

III.4.2. Caracterización superficial

Para caracterizar la superficie de los sustratos de material compuesto, además de utilizar la microscopía electrónica de barrido, se ha analizado su rugosidad y su energía libre superficial.

III.4.2.1. Rugosidad

Se ha utilizado un rugosímetro Mitutoyo SJ-301, que tiene una resolución de 0,01 μm . Para realizar las medidas, de acuerdo con la norma ISO 4287 [ISO 4287:1997], el cabezal, con una punta de diamante de 5 μm de radio, se desplazó sobre la superficie con una fuerza de 4 mN a una velocidad de 0,5 mm/s, a lo largo de una distancia de 5 mm. Se realizaron tres medidas de cada tipo de superficie, tanto en dirección transversal (perpendicular a la fibra de carbono) como longitudinal (en paralelo con la fibra de carbono). El rugosímetro registra el perfil primario de la superficie (figura III.5.a) y, a partir de él, obtiene los perfiles de rugosidad (figura III.5.b) y ondulación (figura III.5.c), aplicando diferentes filtros.

En este caso, los datos aportados por el rugosímetro incluyen el perfil de rugosidad, obtenido eliminando las componentes de larga longitud de onda, junto con los valores de los siguientes parámetros:

- R_a : rugosidad media

$$R_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (\text{III.2})$$

donde y es la altura de cada punto del perfil analizado.

- R_z : altura máxima media, que se determina como la media entre la diferencia de altura entre los 5 picos más altos y los 5 valles más profundos.

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |z_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |z_{vi}|}{5} \quad (\text{III.3})$$

donde z_p y z_v son la altura de los máximos locales más altos y los mínimos locales más bajos, respectivamente.

- R_q : rugosidad cuadrática media

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (\text{III.4})$$

donde y es la altura de cada punto del perfil analizado.

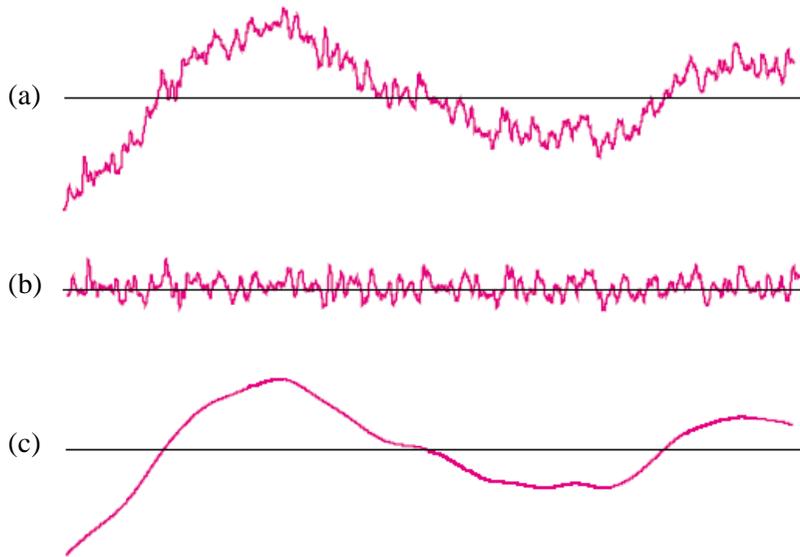


Figure III.5. Different surface profiles: (a) primary profile, (b) roughness profile, (c) waviness profile.

La topografía superficial también se caracterizó mediante análisis de imagen utilizando el programa Scanning Probe Image Processor (SPIP™) [*Imagemet*]. Este programa necesita una altura de calibración para calcular los diferentes parámetros de rugosidad, que fue determinada con el rugosímetro (altura máxima de pico). Para este análisis se utilizaron imágenes obtenidas mediante el microscopio ESEM Philips XL30 en modo ambiental.

El programa utilizado permite obtener una gran variedad de parámetros de rugosidad, que se pueden clasificar en 4 grupos: parámetros de amplitud, híbridos,

funcionales y espaciales. Sin embargo, en este trabajo sólo se han analizado algunos de ellos:

- R_{sk} : parámetro de amplitud que describe la asimetría del histograma de alturas. $R_{sk} = 0$ indica una distribución simétrica, $R_{sk} < 0$ corresponde a una superficie plana con valles, $R_{sk} > 0$ es una superficie plana con picos. Valores de R_{sk} mayores que 1 indican que la superficie presenta picos o valles muy altos.
- R_{sc} : curvatura media de los picos. Parámetro híbrido que se calcula como la media de la curvatura de todos los máximos locales.
- R_{dr} : relación de área superficial. Parámetro híbrido que expresa la relación entre el área de la superficie analizada y el área de una superficie plana de las mismas dimensiones, en tanto por cien.
- R_{ds} : densidad de picos y valles. Parámetro espacial que representa el número de máximos locales por área.
- R_{tdi} : índice de dirección de textura. Parámetro espacial que indica cómo de dominante es la dirección preferente. Su valor está comprendido entre 0 y 1. Las superficies con direcciones muy dominantes tienen valores de R_{tdi} próximos a cero, mientras que cuando no hay una dirección dominante el valor de R_{tdi} se aproxima a 1.

III.4.2.2. Ángulo de contacto y energía superficial

La energía libre superficial de los sustratos se ha calculado a partir de las medidas de los ángulos de contacto de dos líquidos: agua y glicerina. Para obtener estos datos, se utilizó un goniómetro Ramé-Hart 200. Se midió el ángulo de contacto de tres gotas de cada líquido, realizando por cada gota 10 medidas del ángulo en ambos lados de la gota. Para el cálculo de la energía libre superficial, se utilizó el método de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK) [*Kaelble 1970, Owens 1969*]:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \quad (\text{III.5})$$

donde γ_L es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto que forma este líquido sobre el sólido, γ_S es la energía libre superficial del sólido, y los superíndices d y p corresponden a las componentes dispersiva y polar, respectivamente, de las energías superficiales.

Una vez conocida la energía libre superficial, se han calculado y representado las envolventes de mojabilidad. Estas curvas son el lugar geométrico de los líquidos, representados por su tensión superficial dispersiva y polar, que mojan la superficie con un determinado ángulo de contacto. Las envolventes de mojabilidad son muy útiles para predecir si un líquido, cuyas componentes de tensión superficial son conocidas, moja completamente la superficie de un sólido. Para obtener las envolventes de mojabilidad, se puede utilizar cualquiera de los métodos que permite calcular la energía superficial de un sólido, la ecuación OWRK en este caso, pero al revés: las componentes de la energía libre superficial del sólido son conocidas y la ecuación se utiliza para calcular las componentes de la tensión superficial de un líquido para las cuales el ángulo de contacto es de 0° , o lo que es lo mismo, $\cos \theta = 1$. Representando la componente polar frente a la dispersiva, se obtiene la envolvente de mojabilidad. Todos los líquidos cuya tensión superficial se encuentra en esta curva o en el área que encierra, mojan completamente la superficie del sólido.

También se pueden calcular las envolventes de mojabilidad para diferentes ángulos de contacto, para predecir un valor aproximado del ángulo de contacto, en el caso de combinaciones líquido-sólido en las que el mojado no sea completo.

Además, se ha determinado el ángulo de contacto del DGEBA puro y con diferentes contenidos de nanofibras y nanotubos de carbono sobre los sustratos con diferentes tratamientos superficiales, utilizando dos gotas de cada uno de estos líquidos. A partir de estos datos se ha determinado la tensión superficial de estos líquidos y se ha representado sobre las diferentes envolventes de mojabilidad.

III.4.3. Caracterización reológica: viscosidad

La viscosidad del DGEBA puro y reforzado con diferentes contenidos de CNF y CNT se midió utilizando un viscosímetro Brookfield de la marca Schott con un adaptador para poder realizar medidas con pequeños volúmenes de muestra, entre 8-10 ml. Para poder realizar medidas a diferentes temperaturas sin cambiar de husillo, ha sido necesario modificar la velocidad de rotación del husillo, en un rango entre 1,5 y 100 rpm, debido al enorme cambio de viscosidad con la temperatura. La dependencia de la viscosidad con la temperatura se ha medido entre 20 y 70 °C, utilizando un baño de silicona para regular la temperatura, controlado con una precisión de ± 1 °C.

Existen diferentes modelos que intentan explicar la variación de viscosidad de los líquidos en función de la temperatura. Entre los más utilizados, se encuentran la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF).

La ecuación de Arrhenius permite calcular la energía de activación del flujo viscoso, que se define como la energía necesaria para crear un hueco de volumen libre lo suficientemente grande como para que una parte de la cadena polimérica pueda saltar a él durante el flujo, y se expresa de la siguiente forma:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{III.6})$$

donde η es la viscosidad medida a la temperatura T , η_0 es una constante y E_a es la energía de activación y R la constante universal de los gases (8,314 J/mol·K). Para obtener la energía de activación, se representa el logaritmo de la viscosidad frente al inverso de la temperatura y se multiplica la pendiente de la recta resultante por R .

Los datos experimentales se ajustaron también a la ecuación WLF [Williams 1955]:

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_0}} = - \frac{C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (\text{III.7})$$

donde η_0 es la viscosidad a la temperatura inicial T_0 , η_T es la viscosidad a la temperatura T , y C_1 y C_2 son las constantes de la ecuación WLF, que se calcularon para cada uno de los adhesivos utilizados.

III.4.4. Caracterización térmica: DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *differential scanning calorimetry*) es la técnica seleccionada para estudiar el proceso de curado de los adhesivos epoxi empleados en este trabajo. El equipo utilizado, una termobalanza con un dispositivo de DSC acoplado, fabricada por Setaram, modelo Setsys 16/18, fue calibrado con indio, estaño y plomo. Las muestras, con una masa entre 10-20 mg, se colocaron en cápsulas desechables de aluminio para su análisis.

Se han realizado curados dinámicos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y curado isoterms a 100 °C. En el primer caso, los parámetros que se obtienen a partir de los termogramas son la temperatura máxima del pico exotérmico (T_{pico}) y el calor de reacción (ΔH_p), que se obtiene integrando el área bajo el pico exotérmico de DSC. En los ensayos isoterms, los termogramas permiten obtener el tiempo de pico (t_{pico}) y el calor de reacción (ΔH_p). En ambos casos se puede obtener además la velocidad de reacción y la conversión. La velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, es directamente proporcional a la velocidad de generación de calor, dH/dt :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_p} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (\text{III.8})$$

La conversión alcanzada en cada momento, α , se puede determinar como:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_p} \quad (\text{III.9})$$

donde ΔH_t es el área parcial bajo la curva de DSC hasta un tiempo t .

La calorimetría diferencial de barrido también se ha utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea de los adhesivos curados. En este caso, se ha utilizado un equipo DSC822e de la marca Mettler Toledo, y las muestras se han calentado desde temperatura ambiente hasta 250 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La norma utilizada para este ensayo fue la ISO 11357-2 [ISO 11357-2:1999]. Para determinar la T_g se pueden utilizar diferentes criterios [Llorente 1991]:

- Temperatura de inicio de la transición.
- Temperatura correspondiente al punto de inflexión.
- Temperatura final de la transición.

En este caso se ha utilizado la temperatura correspondiente al punto de inflexión de la transición vítrea.

III.4.5. Caracterización termomecánica: DMTA

Los ensayos de DMTA (*dynamic mechanical thermal analysis*) se realizaron en modo voladizo simple (*single cantilever*) en un equipo de la marca TA, modelo Q800 V7.1, siguiendo la norma ASTM D5418 [ASTM D5418-07]. Todos los ensayos se hicieron a una frecuencia de 1 Hz, con una amplitud de 80 μm . Se realizó un barrido térmico de 30 a 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Las probetas utilizadas tenían una geometría rectangular paralelepédica de 35 mm de largo, 12,5 mm de ancho y 1,5 mm de espesor.

Con este ensayo se obtienen las curvas de módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E'') y tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Las propiedades que se utilizan para comparar los diferentes materiales son el módulo de almacenamiento en estado vítreo (30 °C) y en estado elastomérico (210 °C) y la temperatura de transición vítrea (determinada como la temperatura correspondiente al pico de $\tan \delta$).

III.4.6. Caracterización mecánica: ensayos de tracción

Los ensayos de tracción de los diferentes adhesivos epoxi nanorreforzados se realizaron siguiendo la norma ASTM D638 [ASTM D638-02]. Esta norma incluye diferentes dimensiones de las probetas tipo halterio que se pueden utilizar para los ensayos. En este trabajo se ha seleccionado el tipo IV, que son probetas con unas dimensiones en la sección estrecha de 6 mm de ancho y 3 mm de espesor (figura III.6).

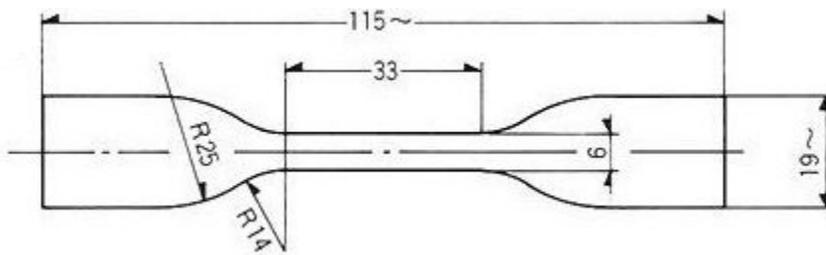


Figure III.6. Scheme of the specimens used for the tensile tests.

Para la realización de los ensayos se ha utilizado una máquina universal de ensayos MTS Alliance RF/100, equipada con una célula de carga de 5 kN. Para la medida del desplazamiento, se ha utilizado un extensómetro con una separación inicial de 25 mm. Los ensayos se realizaron imponiendo una velocidad de deformación de 5 mm/min. Se realizaron 5 ensayos de cada material, obteniendo las curvas fuerza-desplazamiento a partir de las cuales se calculan las curvas tensión-deformación y se obtienen los valores de módulo de Young, resistencia a tracción y deformación a rotura.

III.4.7. Caracterización eléctrica

Las medidas realizadas para caracterizar el comportamiento eléctrico de los diferentes adhesivos fabricados se llevaron a cabo con un picoamperímetro Keithley 6485. Este equipo mide intensidad de corriente en un rango de valores comprendido

entre 2 nA y 20 mA, con una precisión de 10 fA. La diferencia de potencial se aplicó con una fuente de corriente directa DF1730SB, que proporciona voltajes de hasta 30 V. Para llegar hasta 300 V, se utilizó un amplificador de señal de la marca Trek, modelo 601C.

Para estos ensayos, se utilizaron probetas paralelepípedas de 10 mm de largo, 10 mm de ancho y 1 mm de espesor. Para conectar las probetas al resto del circuito se utilizaron unos contactos de cobre pegados a la muestra con pintura de plata. Esta preparación de las muestras se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en las normas CIE/EIC 93:1980 [*CIE/EIC 93:1980*] y ASTM D4496 [*ASTM D4496-04*]. Los contactos utilizados son hilos de cobre desnudo (sin ningún recubrimiento y totalmente limpio), de 0,4 mm de diámetro, que fueron ligeramente desbastados con una lija de granulometría 400 para crear una textura favorable para la adhesión de la pintura de plata.

Por cada valor de voltaje fijado se realizaron 400 medidas de corriente, hasta alcanzar el estado estacionario en un período de tiempo aproximado de 1,5 minutos. Las medidas se realizaron a diferentes voltajes, para una caracterización del comportamiento eléctrico del material en diferentes rangos de aplicación. Los valores de voltaje aplicados fueron: 0, 2, 4, 8, 12, 24, 60, 120, 240 y 300 V.

Además de medir la intensidad de corriente en función del voltaje aplicado y el tiempo, también se registraron los valores de temperatura utilizando para ello un termopar calibrado en el rango de 0 a 70 °C con una precisión de 0,1 °C.

La curva I-V (intensidad de corriente en función del voltaje aplicado) permite determinar la resistencia eléctrica de la muestra, que es el inverso de la pendiente. Debido a que para elevados voltajes algunas muestras no cumplen la ley de Ohm, esta pendiente se ha calculado en el rango 0-60 V. La inversa de esta pendiente es la resistencia, R. Utilizando las dimensiones de la probeta se puede determinar la resistividad volumétrica del material, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (\text{III.10})$$

donde A es el área de la sección transversal de la probeta (producto del ancho por el espesor) y L es la distancia entre electrodos, que equivale a la longitud de la probeta.

III.4.8. Caracterización de las uniones adhesivas

III.4.8.1. Ensayo de cizalladura

El ensayo utilizado para determinar la resistencia de las uniones adhesivas fue un ensayo de cizalladura por tracción. Las uniones se fabricaron siguiendo la norma ASTM D5868 [ASTM D5868-01], con geometría de solape simple (figura III.7) y utilizando sustratos de 101,6 mm de largo, 25,4 mm de ancho y 2,5 mm de espesor. El área de solape tiene 25 mm de longitud y el mismo ancho que los sustratos, y el espesor medio de adhesivo es de 0,76 mm. Los ensayos se realizaron con una máquina universal MTS Insight con una célula de carga de 30 kN, aplicando una velocidad de desplazamiento del puente de 13 mm/min. La propiedad que se obtiene con estos ensayos es la resistencia a cizalladura de las uniones, que se calcula dividiendo la carga de rotura por el área de solape. Se han ensayado 5 uniones de cada combinación de adhesivo y preparación superficial del sustrato.



Figure III.7. Scheme of a single lap joint.

III.4.8.2. Ensayo DCB

Los ensayos de la doble viga en voladizo o DCB (*double cantilever beam*) sirven para determinar la energía de fractura en modo I de las uniones adhesivas. Para este tipo de ensayo, las dimensiones de los sustratos son $150 \times 25 \times 3,3 \text{ mm}^3$, y el espesor del adhesivo es 0,4 mm. Para facilitar la observación del crecimiento de grieta, un lateral de la unión fue recubierto con una fina capa de corrector fluido blanco. En uno de los extremos de la unión, se coloca un inserto no adhesivo que actuará como iniciador de grieta (figura III.8).

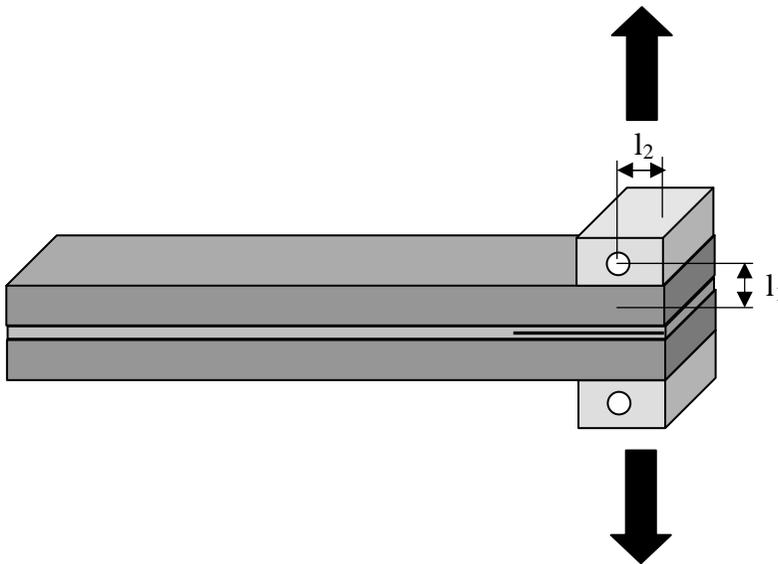


Figure III.8. Scheme of the adhesive joint used for the DCB tests.

Los ensayos se realizaron siguiendo el protocolo *Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy, G_{IC} , of Structural Adhesives using the Double Cantilever Beam (DCB) and Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Specimens* [Blackman 2001], en la cual se basa la norma ISO 25217 [ISO 25217:2009]. Para realizar el ensayo, primero se generó una pregrieta, a partir del inserto no adhesivo, y después se realizó el ensayo. La carga se aplicó imponiendo una velocidad de desplazamiento del

puente de 1 mm/min. El desplazamiento medido fue corregido con la flexibilidad del sistema.

Para el cálculo de la tasa de liberación de energía en modo I, G_{IC} , se emplearon tres métodos diferentes:

- Teoría de la viga corregida (CBT, *corrected beam theory*) [Blackman 2001]:

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2B(a+|\Delta|)} \cdot \frac{1}{N} \quad (\text{III.11})$$

donde P es la carga, δ el desplazamiento, a la longitud de grieta (medida desde la línea de carga), y B el ancho de la muestra. N es un factor de corrección aplicado debido a que se utilizaron bloques de carga (*load-blocks*) para aplicar la carga a la unión, y se calcula de la siguiente forma:

$$N = 1 - \left(\frac{l_2}{a}\right)^3 - \frac{9}{8} \cdot \left[1 - \left(\frac{l_2}{a}\right)^2\right] \cdot \frac{\delta \cdot l_1}{a^2} - \frac{9}{35} \cdot \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \quad (\text{III.12})$$

donde l_1 es la distancia desde el centro del agujero por el que se coloca el pasador de carga hasta el plano medio del sustrato y l_2 es la distancia desde el centro del pasador de carga hasta el borde del *load-block* (Figura III.8). Δ es un factor utilizado para corregir si la viga no está perfectamente empotrada, esto implica tratar la viga como si tuviera un longitud de grieta ligeramente mayor ($a+|\Delta|$). Δ se determina experimentalmente representando la raíz cúbica de la flexibilidad normalizada $(C/N)^{1/3}$ en función de la longitud de grieta a . La extrapolación de un ajuste lineal de los datos proporciona el valor de Δ como el punto de intersección como el eje de abscisas (Figura III.9.a).

- Método experimental de la flexibilidad (ECM, *experimental compliance method*) [Blackman 2001]:

$$G_{IC} = \frac{nP\delta}{2Ba} \cdot \frac{1}{N} \quad (\text{III.13})$$

donde P , δ , a , B y N son lo mismo que en el método CBT, n es la pendiente de la recta del logaritmo de la flexibilidad normalizada (C/N) frente al logaritmo de la longitud de grieta a (Figura III.9.b).

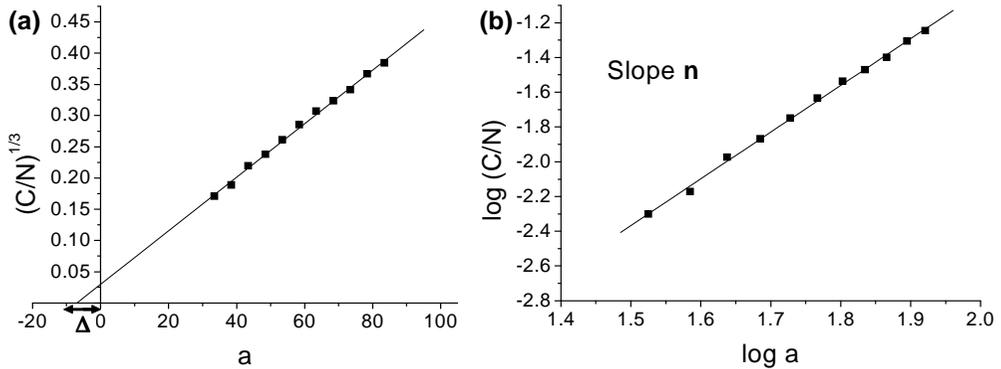


Figure III.9. Linear fits used to determine the parameters Δ (a) and n (b).

- Método del área [Whitney 1982]:

$$G_{IC} = \frac{A}{(x-y) \cdot B} \quad \text{(III.14)}$$

donde A es el área bajo la curva P - δ entre dos puntos, x e y , obtenida como se muestra en la figura III.10, $(x-y)$ es la longitud de grieta entre dos puntos de la muestra y B es el ancho de la muestra.

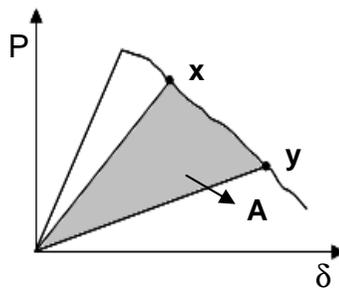


Figure III.10. Area used for the calculation of G_{IC} using the area method.

Este último método proporciona un valor medio, mientras que los dos primeros permiten determinar la curva R o curva de resistencia, que es la representación de los valores de propagación de la energía de fractura adhesiva G_{IC} en función de la longitud de grieta. Se ensayaron 5 probetas de cada combinación de adhesivo y tratamiento superficial del sustrato.

III.4.9. Envejecimiento hidrotérmico

Para estudiar la durabilidad tanto de los adhesivos como las uniones adhesivas, se han sometido probetas de ambos tipos a un proceso de envejecimiento hidrotérmico acelerado en una cámara climática Dycometal CCK 125, a una temperatura de 55 °C con una humedad relativa del 95 %, siguiendo la norma UNE-EN ISO 4611 [UNE-EN ISO 4611:2008]. La absorción de agua se determinó por pesada utilizando una balanza Mettler Toledo AX205 con una precisión de 10^{-5} g a diferentes tiempos de envejecimiento, hasta llegar a saturación.

Además de determinar la cantidad de agua que absorbe cada adhesivo, se han determinado diferentes propiedades de los adhesivos y uniones después del envejecimiento. Las técnicas utilizadas para caracterizar los adhesivos envejecidos fueron DSC, DMTA y tracción, a diferentes tiempos de envejecimiento. Los ensayos de DSC se realizaron tras 24, 72 y 600 horas y los de DMTA tras 72 y 600 horas, mientras que las probetas de tracción estuvieron el tiempo necesario para alcanzar los mismos niveles de absorción de agua, que fueron 240 y 1440 horas.

En el caso de las uniones adhesivas, se ha determinado la resistencia a cizalladura en función del tratamiento superficial de los laminados y el tipo de nanorrefuerzo del adhesivo tras 800 horas de envejecimiento.

CAPÍTULO IV: **RESULTADOS**

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANORREFUERZOS

La primera etapa de este trabajo ha consistido en la caracterización de los nanotubos y nanofibras de carbono utilizados para obtener adhesivos epoxi nanorreforzados.

IV.1.1 Nanofibras de carbono

Como se puede observar en las micrografías a y b de la figura IV.1, tomadas con FEG-SEM, las nanofibras en estado de recepción se encuentran formando grandes aglomerados, de varios micrómetros de diámetro. En las micrografías IV.1.c y IV.1.d se puede apreciar que hay nanofibras con diámetros muy diferentes. Debido a que la resolución del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo no es suficiente para medir con precisión el diámetro ni determinar la estructura de las CNFs, se ha utilizado además el microscopio electrónico de transmisión.

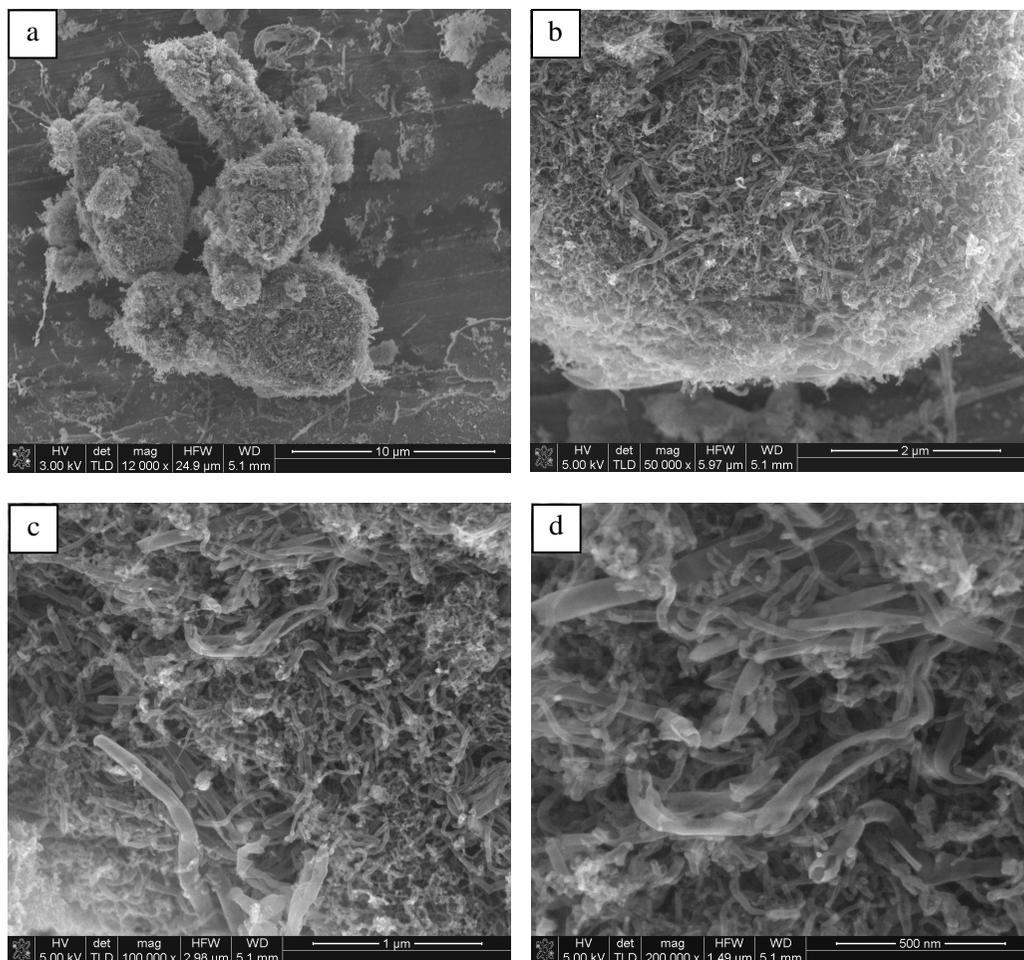


Figure IV.1. FEG-SEM micrographs of carbon nanofibres.

Las imágenes obtenidas con TEM han permitido identificar dos tipos principales de nanofibras: *platelet* y *cup-stacked*, que se muestran en la micrografía IV.2.a. La flecha negra en la mitad izquierda de la imagen señala una nanofibra tipo *cup-stacked*, mientras que el aglomerado de la derecha está formado por CNF de menor diámetro, con morfología tipo *platelet*. Tras un amplio estudio de las imágenes obtenidas [Chaos 2009] se ha determinado que las nanofibras tipo *platelet* (Figuras IV.2.b y IV.2.c) tienen un diámetro medio de 12-20 nm. Como ya se había comentado anteriormente, las

nanofibras y nanotubos pueden además enrollarse formando una especie de hélice, como ocurre con las nanofibras de la micrografía IV.2.d.

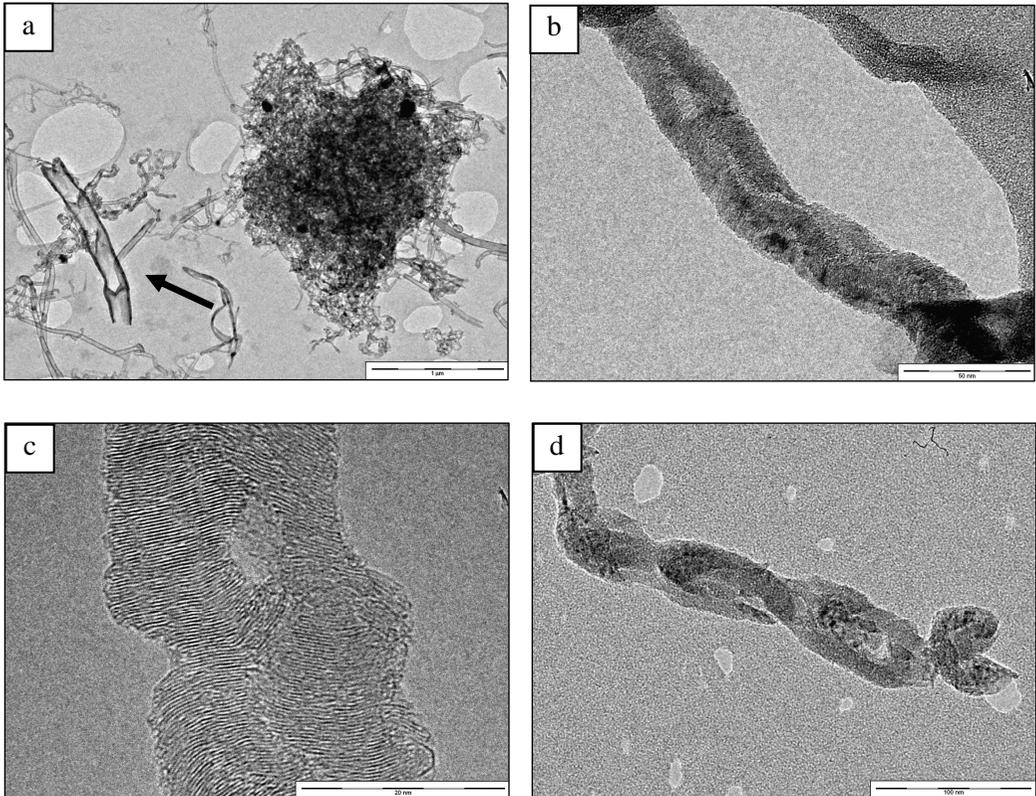


Figure IV.2. TEM micrographs of carbon nanofibres.

Por otra parte, mediante un estudio estadístico realizado mediante el análisis de imágenes de TEM se comprobó que el 80 % de las nanofibras tipo *cup-stacked* tiene un diámetro menor que 93 nm, con un espesor de pared inferior a 18 nm [Chaos 2009]. En la micrografía IV.3.a, donde se muestra una de estas nanofibras rota, se observa cómo la fractura se produce entre los conos truncados de grafeno que dan lugar a la morfología *cup-stacked*. En la micrografía IV.3.b se muestra un detalle de este tipo de nanofibras.

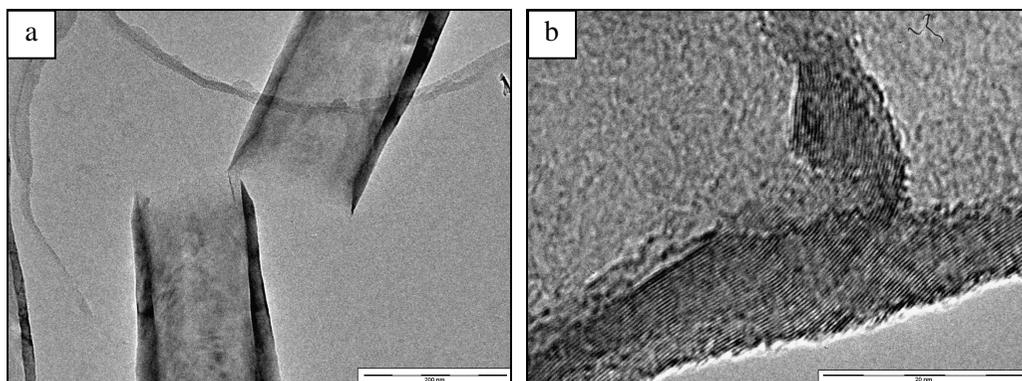


Figure IV.3. TEM micrographs of *cup-stacked* carbon nanofibres.

IV.1.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono utilizados también se encuentran inicialmente agrupados en aglomerados de gran tamaño (Figura IV.4.a, b). Al contrario de lo que ocurría con las CNFs, en la imagen IV.4.c se puede apreciar que el diámetro de todos los nanotubos es muy similar.

En las imágenes obtenidas con TEM se observan aglomerados y haces de nanotubos, así como CNT individuales aunque ligeramente enmarañados entre ellos (Figuras IV.5.a, b y c). Se ha comprobado que el diámetro medio de los nanotubos es inferior a 10 nm, como indica el fabricante, y que están formados por 5-10 paredes (figura IV.5.d). En las micrografías e y f de la figura IV.5 se puede observar que la mayoría de los nanotubos están abiertos por sus extremo, debido posiblemente al proceso de funcionalización al que fueron sometidos.

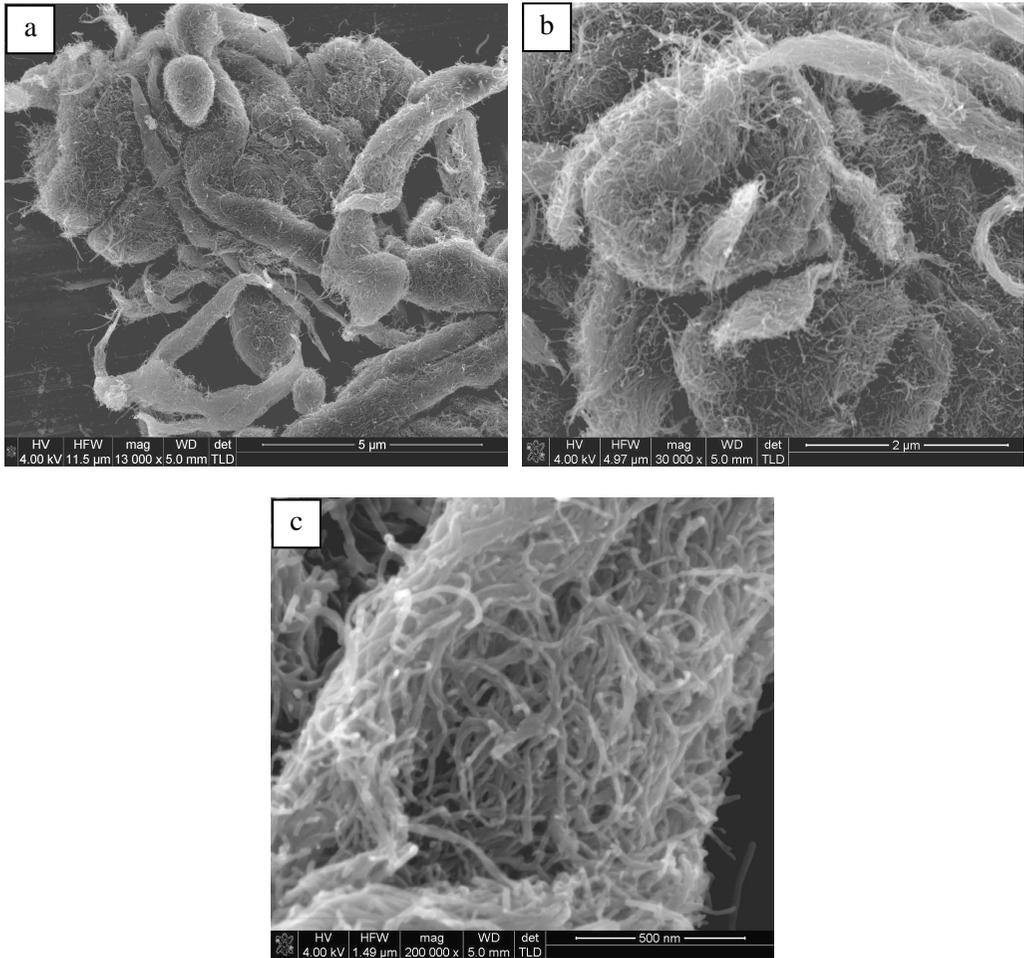


Figure IV.4. FEG-SEM micrographs of carbon nanotubes.

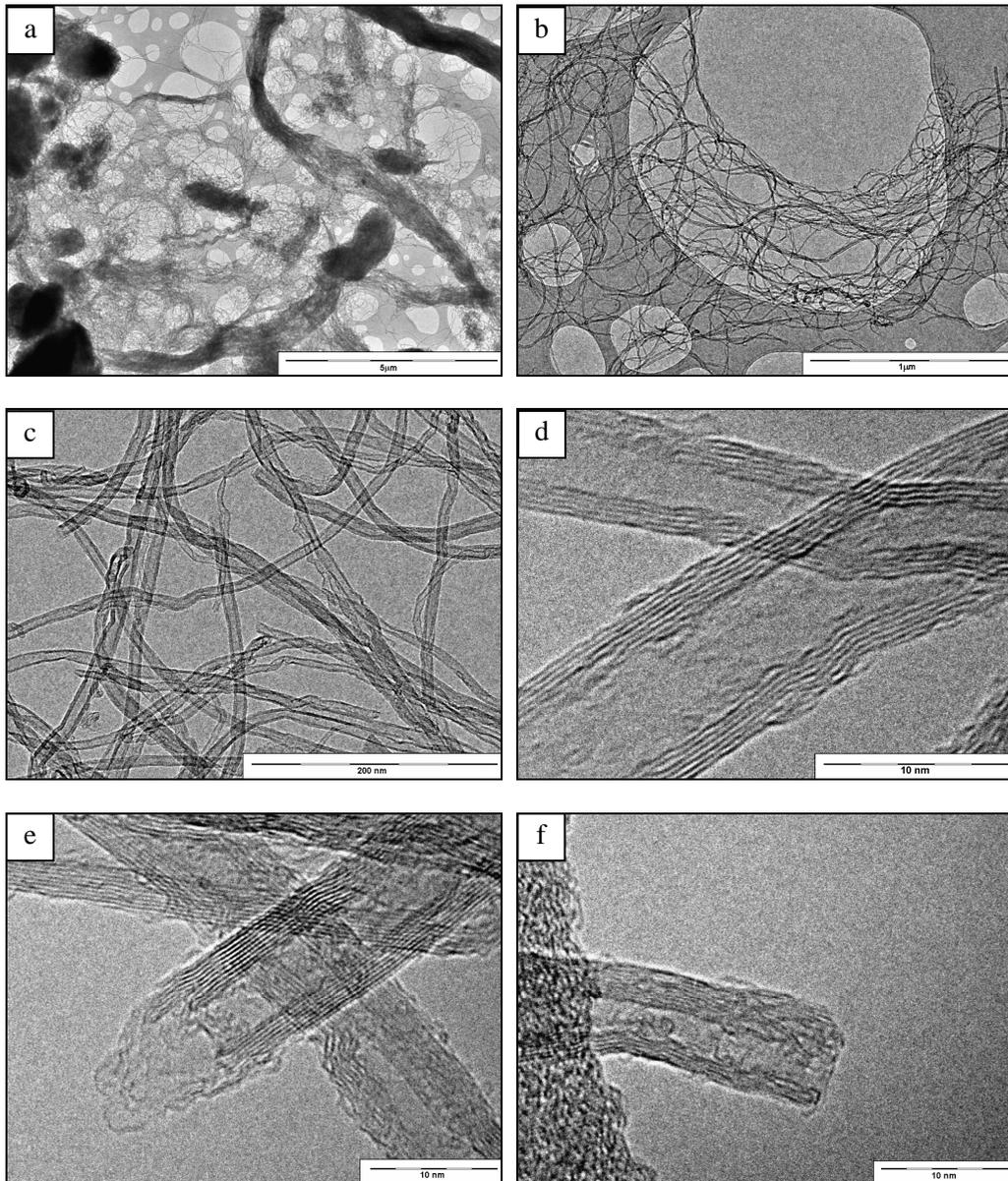


Figure IV.5. TEM micrographs of carbon nanotubes.

IV.2 SUPERFICIE DE LOS SUSTRATOS

IV.2.1 Caracterización de los sustratos sin tratar

Antes de aplicar los tratamientos superficiales sobre los sustratos epoxi/fibra de carbono utilizados para las uniones adhesivas, se ha llevado a cabo una caracterización previa de los mismos. Analizando con SEM las secciones transversal (figura IV.6.a) y longitudinal (figura IV.6.b), se ha comprobado que los sustratos son laminados unidireccionales, con fibra de carbono de 5-7 μm de diámetro.

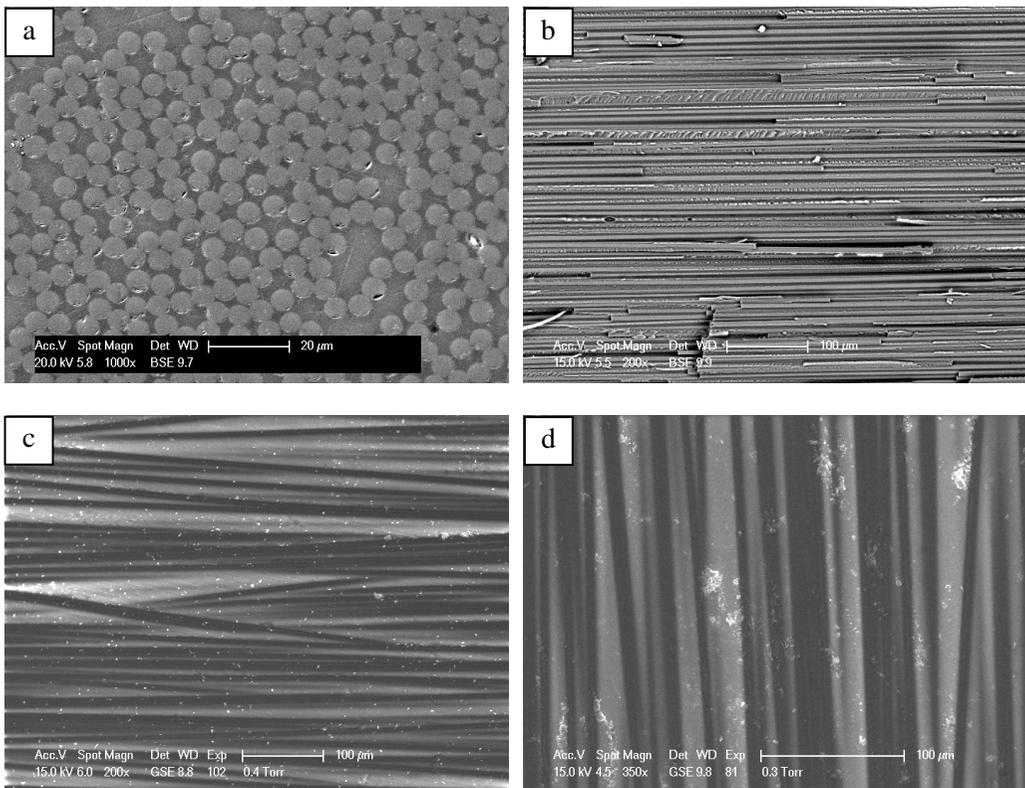


Figure IV.6. SEM micrographs of carbon fibre/epoxy laminates: (a) cross section, (b) longitudinal section, (c, d) surface.

Como se puede apreciar en las figuras IV.6.c y IV.6.d, en la superficie del material compuesto se observan fibras de carbono parcialmente expuestas. Esta superficie simplemente ha sido limpiada con acetona para eliminar la suciedad que haya podido acumularse durante su manipulación.

En la figura IV.7, se representa el perfil de rugosidad de esta superficie, obtenido con el rugosímetro. Los valores de rugosidad proporcionados por el rugosímetro y el programa de análisis de imagen SPIP se muestran en las tablas IV.1 y IV.2, respectivamente. Estos valores indican que la superficie tiene baja rugosidad, pero por sí solos no tienen demasiada utilidad. Será necesario compararlos con los resultados de las superficies tratadas para obtener más información.

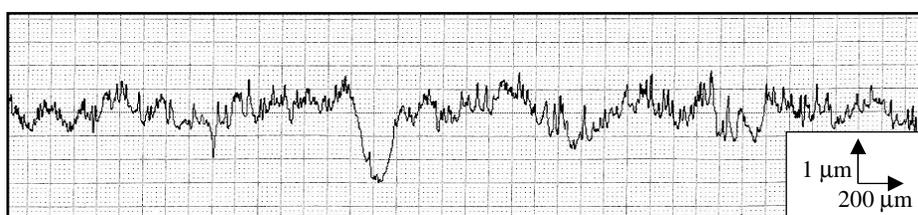


Figure IV.7. 2D surface profile of the untreated composite surface.

Table IV.1. Surface roughness parameters of the untreated surface obtained with a profilometer.

Parameter	R_a (μm)	R_q (μm)	R_z (μm)
Value	0.26 ± 0.02	0.33 ± 0.03	1.64 ± 0.19

Table IV.2. Surface roughness parameters of the untreated surface obtained with image analysis software.

Parameter	R_{sk}	R_{ku}	R_{sc} (μm^{-1})	R_{dr} (%)	R_{ds} (μm^{-2})	R_{tdi}
Value	1.52	4.40	1.71	7459	0.0474	0.449

Con respecto a la mojabilidad, los ángulos de contacto del agua y la glicerina sobre la superficie sin tratar son de $76,4^\circ$ y $72,9^\circ$, respectivamente. La figura IV.8 muestra una gota de cada uno de estos líquidos, que se utilizaron para realizar estas medidas. Estos datos han permitido calcular la energía libre superficial, obteniéndose un valor de $8,5 \text{ mJ/m}^2$ para la componente dispersiva y $19,3 \text{ mJ/m}^2$ para la componente polar, dando un valor total de $27,8 \text{ mJ/m}^2$. Este valor es similar a otros encontrados en bibliografía para resinas epoxi y materiales compuestos epoxi/fibra de carbono sin tratar [Boerio 2006, Bénard 2007a].

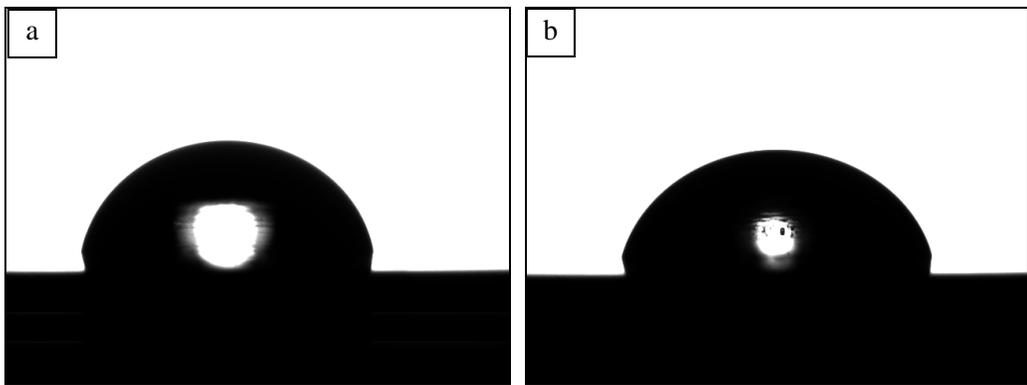


Figure IV.8. Drops of water (a) and glycerol (b) on an untreated composite surface.

IV.2.2 Tratamientos superficiales

IV.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En las imágenes obtenidas mediante SEM de las superficies de los sustratos después de los diferentes tratamientos superficiales se observa claramente que la utilización de un tejido pelable es el tratamiento que provoca una mayor modificación de la morfología (figura IV.9.a). El tejido utilizado (figura IV.9.b) está formado por fibras de aproximadamente $15 \mu\text{m}$ de diámetro. La morfología de este tejido consiste en grupos de 16-18 fibras que se agrupan formando dominios de aproximadamente a $0,08 \text{ mm}^2$ entrelazados entre sí. Comparando las micrografías IV.9.a y IV.9.b, se comprueba

que, tras este tratamiento, la topografía de la superficie reproduce perfectamente el negativo del tejido utilizado.

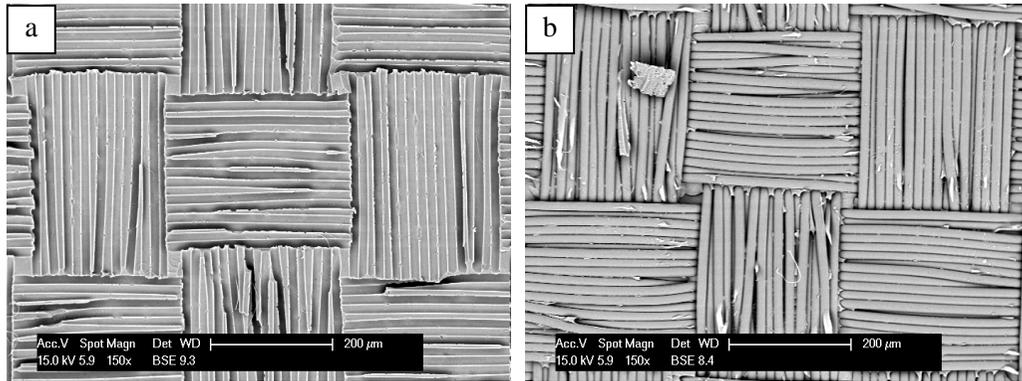


Figure IV.9. (a) Surface of the composite treated by peel ply. (b) Ply used for the treatment, after removing.

El tratamiento de granallado no modifica la textura de la superficie original (figuras IV.6.c y IV.6.d). Sin embargo, en las micrografías de la figura IV.10 se puede observar que la superficie de resina entre fibras es mucho más rugosa, debido al impacto de las partículas de alúmina durante el tratamiento. De hecho, se han encontrado restos de estas partículas abrasivas, que han provocado el arranque de pequeños trozos de matriz (marcados con círculos en la figura IV.10.b) y la rotura de algunas fibras.

Las superficies tratadas con plasma (figura IV.11) son muy similares a las superficies sin tratar. La principal diferencia en su morfología es que a altos aumentos (figura IV.11.b) se aprecian signos de que se ha producido ablación de la resina. En un estudio realizado utilizando laminados de similar composición y el mismo tratamiento de plasma se ha comprobado que este fenómeno no es muy severo, aunque se han observado cambios en la textura de las superficies tratadas [Sánchez 2011].

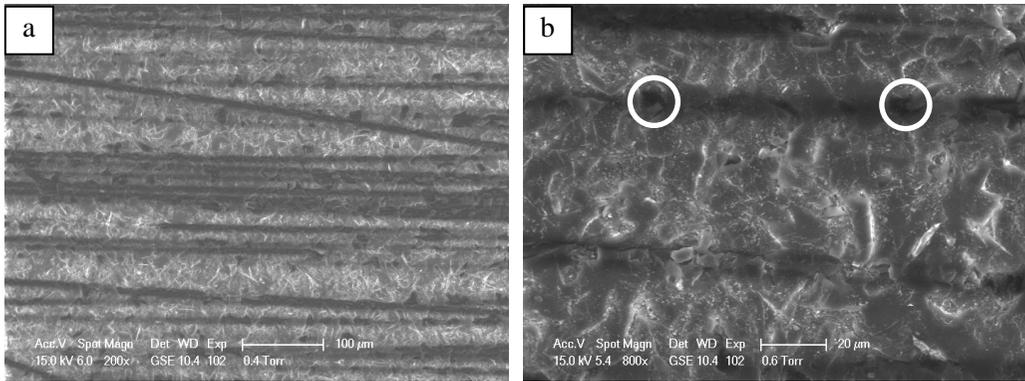


Figure IV.10. Surface of the grit blasted composite.

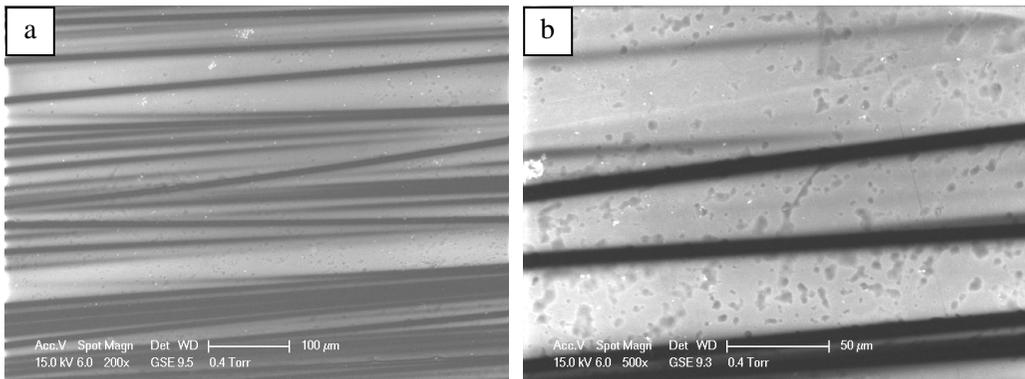


Figure IV.11. Surface of the plasma treated composite.

IV.2.2.2 Rugosidad

En la figura IV.12 se muestran los perfiles de las diferentes superficies obtenidos con el rugosímetro. Como se esperaba, las superficies más lisas corresponden al sustrato sin tratar (figura IV.7) y tratado con plasma. El tratamiento con *peel ply* origina un perfil con un patrón que se repite de forma periódica, con dos partes diferentes, dependiendo de si el perfil va atravesando las fibras del tejido de forma paralela o perpendicular. El granallado da lugar a una mayor rugosidad, con picos y valles más agudos que cualquiera de los otros tratamientos.

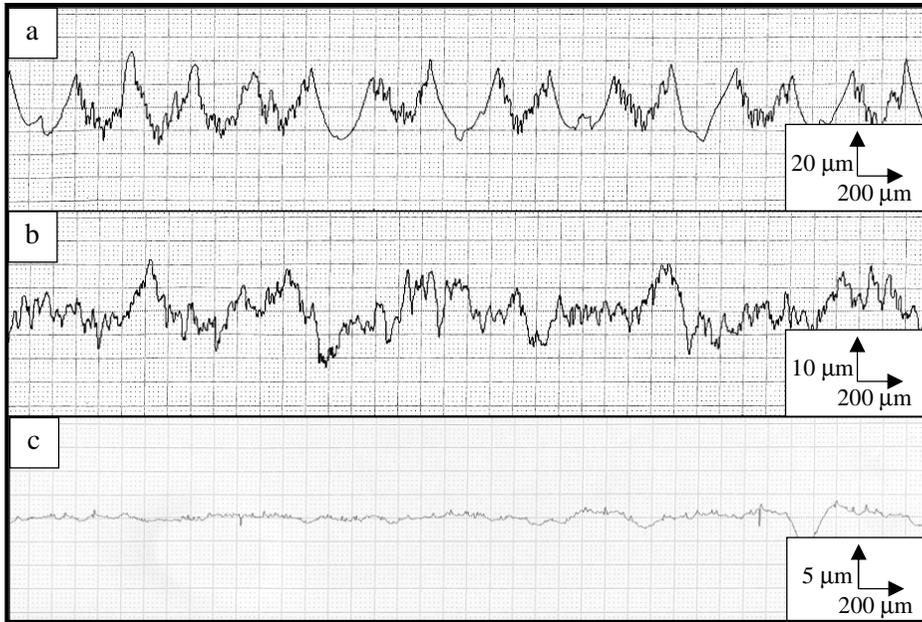


Figure IV.12. 2D roughness profile of the surfaces treated with peel ply (a), grit blasting (b) and plasma (c).

A partir de estos perfiles, el rugosímetro proporciona los valores de los parámetros de rugosidad que se recogen en la tabla IV.3, que son todos parámetros de amplitud. Como era de esperar, los valores de R_a , R_q y R_z siguen la misma tendencia. El tratamiento con tejido pelable da lugar a los valores más altos, debido a la elevada profundidad de los valles originados por las fibras del tejido y la altura de los picos que quedan entre ellos. La superficie tratada mediante granallado también tiene una elevada rugosidad, mientras que el plasma sólo provoca un ligero aumento de los parámetros R_a , R_q y R_z con respecto a la superficie sin tratar.

Además, con el programa SPIP se han determinado los valores de otros parámetros, tanto de amplitud (R_{sk}) como híbridos (R_{sc} y R_{dr}) y espaciales (R_{ds} y R_{idi}), que se muestran en la tabla IV.4.

Table IV.3. Surface roughness parameters obtained with the profilometer.

Parameter	Surface treatment			
	Untreated	Peel ply	Grit blasting	Plasma
R_a (μm)	0.26 ± 0.02	6.73 ± 0.14	3.02 ± 0.36	0.39 ± 0.09
R_z (μm)	1.6 ± 0.2	33.8 ± 1.1	18.3 ± 2.0	2.3 ± 0.4
R_q (μm)	0.33 ± 0.03	8.14 ± 0.06	3.80 ± 0.49	0.50 ± 0.13

Table IV.4. Surface roughness parameters obtained with the software of image analysis.

Parameter	Surface treatment			
	Untreated	Peel ply	Grit blasting	Plasma
R_{sk}	1.52	0.98	0.93	0.60
R_{sc} (μm^{-1})	1.710	0.083	0.638	0.437
R_{dr} (%)	7459	18095	10540	1959
R_{ds} (μm^{-2})	0.047	0.012	0.044	0.029
R_{tdi}	0.449	0.446	0.642	0.466

El parámetro R_{sk} describe la asimetría del histograma de alturas. El hecho de que todos los valores sean positivos y generalmente inferiores a 1 indica que se trata de superficies planas con más picos que valles. El valor más elevado corresponde a la superficie sin tratar, lo que indica que su histograma de alturas presenta una gran asimetría, que en este caso se corresponde con una superficie plana pero algunos picos extremos debido a la presencia de impurezas. La superficie tratada mediante plasma es la que presenta la distribución más homogénea de picos y valles, ya presenta el valor de R_{sk} más próximo a cero.

Como se puede apreciar en el perfil de la figura IV.12.a, los valles de la superficie tratada con tejido pelable son los que tienen mayor radio, lo que corresponde al bajo valor de curvatura, R_{sc} , que aparece reflejado en la tabla IV.4. Curiosamente, la superficie tratada mediante granallado no es la que tiene los picos más agudos, sino que el mayor valor de curvatura corresponde a la superficie sin tratar. La superficie tratada con plasma tiene un valor intermedio.

Un parámetro muy interesante a la hora de realizar uniones adhesivas es el incremento de área superficial con respecto a una superficie plana (R_{dr}). El tratamiento con granallado genera una elevada área superficial, aunque no tanto como el tejido pelable. El tratamiento con plasma suaviza la superficie y provoca una disminución del área disponible para la unión.

Como era de esperar, las superficies sin tratar y granallada tienen valores muy similares de densidad de picos y valles (R_{ds}), mientras que los otros dos tratamientos disminuyen significativamente el valor de esta propiedad. En concreto, el *peel ply* origina picos y valles muy distanciados entre sí, lo que se refleja en el valor tan bajo de densidad de picos que se refleja en la tabla IV.4.

El índice de dirección de textura (R_{tdi}) se encuentra muy próximo a 0,5 en la mayoría de los casos, lo que indica la existencia de una dirección dominante en la superficie, aunque ésta no está demasiado marcada, correspondiéndose con la dirección de las fibras de carbono en las superficies sin tratar y tratada con plasma. En el caso del tejido pelable, el hecho de que el valor de R_{tdi} sea próximo a 0,5 se debe a la existencia de dos direcciones muy dominantes perpendiculares entre sí. El granallado modifica la morfología de la superficie más que el plasma, como ya se ha comprobado, y hace que la dirección de las fibras de carbono ya no sea una dirección tan preferente, haciendo que el valor de R_{tdi} sea más próximo a 1 que a 0.

En resumen, se podría decir que el tratamiento con *peel ply* genera una elevada rugosidad media debido a la elevada altura y profundidad de sus picos y valles, respectivamente. Esto provoca un incremento muy importante de superficie disponible para la unión, pero con una baja densidad de picos y valles. El granallado también

incrementa la rugosidad y el área superficial, en este caso generando una gran cantidad de picos y valles de menor altura pero más próximos entre sí que en el caso anterior. El tratamiento con plasma apenas modifica la rugosidad media de la superficie del laminado, pero suaviza sus picos, lo que provoca una reducción del área superficial disponible para la unión con respecto a la superficie de partida.

IV.2.2.3 Mojabilidad y energía superficial

Para finalizar la caracterización de los sustratos, se ha determinado la energía superficial en función del tratamiento realizado. Para ello se han medido los ángulos de contacto de dos líquidos diferentes, agua y glicerina, cuyos valores se muestran en la tabla IV.5. Los altos valores de los ángulos de contacto, entre 64-78°, indican que la mojabilidad no es demasiado buena, excepto para la superficie tratada con plasma. En la figura IV.13 se puede comprobar que el ángulo de contacto de esta superficie es mucho menor que el obtenido con otros tratamientos, como el granallado.

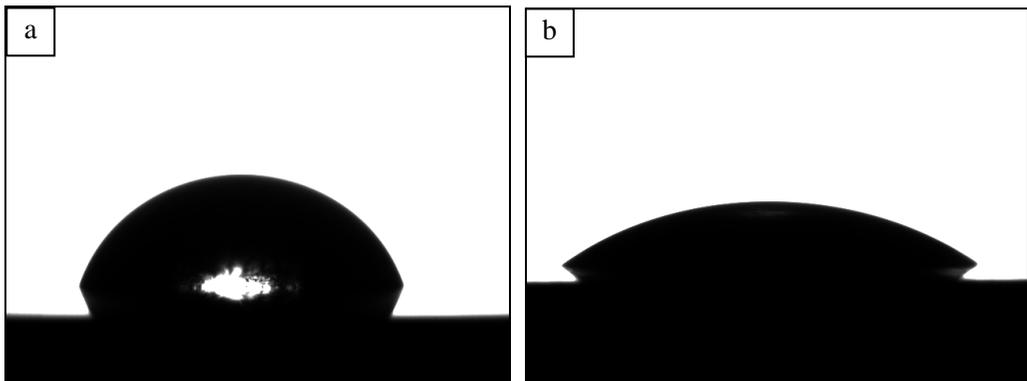


Figure IV.13. Drops of water on a grit basted (a) and a plasma treated (b) surface.

A partir de estos datos, y utilizando la ecuación OWRK (ecuación III.5), se han calculado los valores de la energía superficial total y sus componentes (figura IV.14). Los tratamientos de granallado y *peel ply* provocan un aumento del valor de la energía

superficial, con respecto a la superficie del material compuesto sin tratar, pasando de 28 mJ/m² a 32 y 36 mJ/m², respectivamente. Ambos tratamientos incrementan significativamente la componente dispersiva, asociada tanto a la rugosidad como a los grupos apolares de la superficie. Esto hace que la componente dispersiva de la superficie tratada con *peel ply* tenga un valor muy elevado (30 mJ/m²), ya que el tejido utilizado era de poliéster, que da lugar a que los grupos apolares predominen en la superficie [Bénard 2005]. Por otra parte, tanto el granallado como el uso de un tejido pelable provocan una disminución de la componente polar de la energía superficial, que puede deberse a la eliminación de contaminantes superficiales con respecto al laminado sin tratar.

El tratamiento con plasma origina un importante incremento de la energía superficial, alcanzando un valor de 64 mJ/m². Esto se debe principalmente al aumento de la componente polar (57 mJ/m²), causado por la creación de nuevos grupos polares que contienen oxígeno sobre la superficie. Esto ha dado lugar a un aumento de la relación atómica O/C respecto a la superficie sin tratar, como ha comprobado Sánchez utilizando el mismo tratamiento de plasma sobre sustratos epoxi/fibra de carbono de características similares a los utilizados en este trabajo [Sánchez 2011]. La componente dispersiva apenas varía con respecto a la superficie sin tratar, ya que, como se ha comprobado, este tratamiento apenas modifica el perfil de rugosidad.

Table IV.5. Contact angles (°) of water and glycerol on composite surfaces.

Liquid	Surface treatment			
	Untreated	Peel ply	Grit blasting	Plasma
Water	76.4 ± 0.8	78.3 ± 0.7	73.2 ± 0.6	35.9 ± 0.2
Glycerol	72.9 ± 0.8	63.9 ± 0.3	64.9 ± 2.1	39.2 ± 0.3

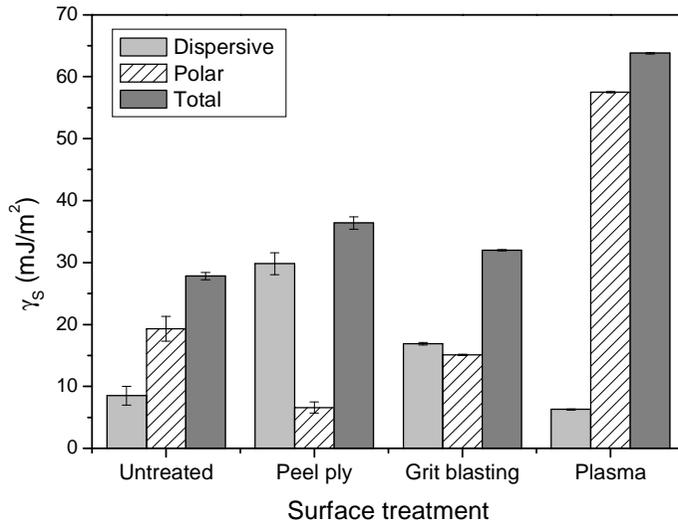


Figure IV.14. Surface energy of the composites with different surface treatments.

IV.3 ADHESIVOS

IV.3.1 Caracterización de los adhesivos sin curar

Las mezclas de DGEBA con diferentes tipos y contenidos de nanorrefuerzos se han caracterizado mediante la medida del ángulo de contacto sobre los sustratos y el estudio de su viscosidad. Estas propiedades tienen una gran influencia en el procesado de los adhesivos y su aplicación sobre los sustratos. Sin embargo, como el estudio de mojabilidad depende tanto de las características del adhesivo como de las del sustrato, estos resultados se incluyen en el apartado IV.4 de caracterización de las uniones adhesivas.

Uno de los principales inconvenientes de añadir nanotubos o nanofibras de carbono al DGEBA es el aumento de viscosidad que provocan. Esto puede afectar negativamente al procesado de los adhesivos, tanto en la etapa de dispersión de los nanorrefuerzos como en el momento de aplicar el adhesivo sobre las superficies a unir para la fabricación de las uniones adhesivas. En este trabajo se ha medido la viscosidad del DGEBA y mezclas de DGEBA con diferentes contenidos de CNFs y CNTs a diferentes temperaturas, comprendidas entre 20 y 70 °C (que es un rango común de aplicación de adhesivos), para analizar además la variación de la viscosidad con la temperatura. Primero se analizará por separado el efecto de las nanofibras y los nanotubos, y finalmente se realizará una comparación para evaluar el efecto de la morfología del nanorrefuerzo.

IV.3.1.1 Viscosidad de las mezclas DGEBA/CNF

Como se puede observar en la figura IV.15, la viscosidad del DGEBA aumenta progresivamente con la adición de nanofibras de carbono. A la temperatura a la que se realiza el proceso de dispersión (45 °C) la viscosidad del DGEBA es de 132 mPa·s, mientras que con un 0,25 % en masa de CNF es de 201 mPa·s, lo que no supone un aumento excesivo. En cambio, con 3 % CNFs, la viscosidad a 45 °C alcanza los 660

mPa·s. Este valor, 5 veces superior al del DGEBA a la misma temperatura, resulta excesivo para la correcta dispersión de las nanofibras en la resina. Además, aunque no se ha podido determinar la viscosidad a la temperatura de aplicación del adhesivo sobre los sustratos (130 °C) por limitaciones del viscosímetro utilizado, se sabe que ésta sigue siendo muy elevada para el adhesivo con 3 % CNF, lo que dificulta el mojado de los sustratos. Por estos dos motivos, se ha decidido limitar el máximo contenido de nanofibras en un 1 % en masa.

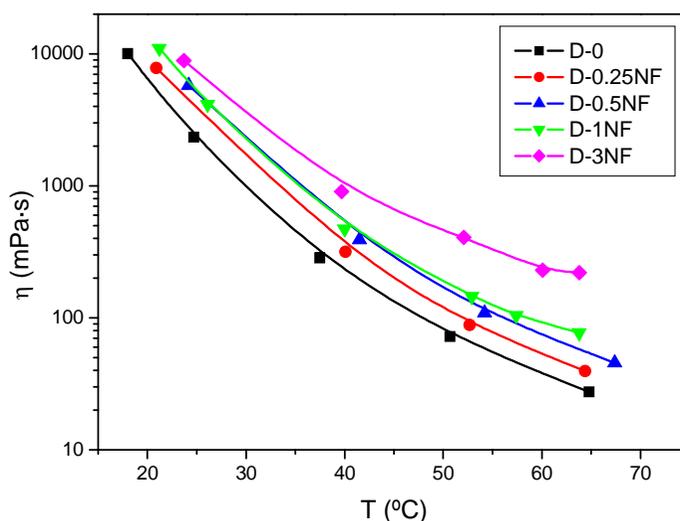


Figure IV.15. Viscosity of DGEBA and DGEBA/CNF mixtures as a function of temperature.

Con respecto al efecto de la temperatura en la viscosidad, parece que todas las mezclas se comportan de la misma forma, disminuyendo rápidamente a medida que aumenta la temperatura. Este efecto es más acusado a bajas temperaturas, por debajo de 40 °C. Como se ha comentado en el apartado III.4.3, existen diferentes modelos que relacionan la variación de viscosidad de los líquidos con la temperatura. Uno de ellos es la ecuación de Arrhenius. A modo de ejemplo, en la figura IV.16 se representa el ajuste del logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura en Kelvin para una de las mezclas analizadas. Como se puede observar en dicha figura, los valores experimentales se pueden ajustar a dos líneas rectas. El cambio de pendiente se produce

aproximadamente a 40 °C. Este comportamiento se repite en todos los materiales analizados. Dividiendo el valor de la pendiente por la constante universal de los gases (R) se obtienen los valores de la energía de activación, E_a , que se muestran en la tabla IV.6.

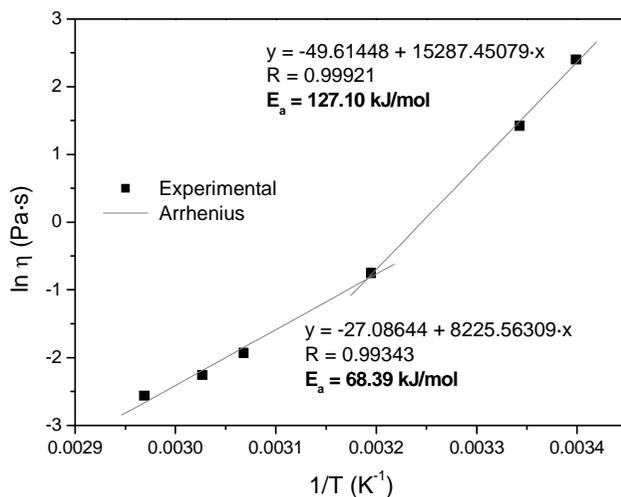


Figure IV.16. Arrhenius relationship of viscosity versus temperature of uncured epoxy resin reinforced with 1 wt. % CNF.

Table IV.6. Activation energy at low (E_a^L) and high (E_a^H) temperature calculated by Arrhenius equation and constant coefficients (C_1 and C_2) calculated by WLF equation.

wt. % CNF	Activation energy		WLF parameters	
	E_a^L (kJ/mol)	E_a^H (kJ/mol)	C_1	C_2 (K)
0 %	136	75	6.102	57.996
0.25 %	128	63	4.840	47.473
0.5 %	121	61	4.684	51.900
1 %	127	68	5.539	58.807
3 %	111	54	2.785	28.942

El monómero epoxídico presenta los valores más elevados de energía de activación, tanto a baja como a alta temperatura. La adición de CNFs reduce los valores de E_a , pero no existe una tendencia que relacione la variación de la energía de activación con el contenido de nanofibras de carbono añadidas al DGEBA.

A baja temperatura, el valor de la energía de activación es aproximadamente el doble que a alta temperatura, indicando que cerca de la temperatura ambiente el descenso de viscosidad al aumentar la temperatura es más marcado, por lo que es necesario aportar más energía para crear huecos de volumen libre de tamaño suficientemente grande para que el polímero fluya. De hecho, el concepto de energía de activación es adecuado para describir la viscosidad de un polímero en estado líquido a temperaturas suficientemente altas por encima de la última transición térmica del polímero (que puede ser la temperatura de transición vítrea o la temperatura de fusión en el caso de polímeros termoplásticos). Sin embargo, a temperaturas próximas a la transición vítrea, a las que la viscosidad crece varios órdenes de magnitud al enfriar unas decenas de grados, la falta de volumen libre se vuelve dominante. En un intervalo de temperaturas próximo a la T_g , la viscosidad varía con la temperatura de forma similar para cualquier polímero, al disponer de similar volumen libre para sus movimientos [Areizaga 2002]. Los datos experimentales de muchos polímeros en el intervalo de temperaturas comprendido entre T_g y T_g+100 °C se ajustan muy bien a la ecuación semi-empírica de Williams, Landel y Ferry [Williams 1955]. Si en la ecuación III.7 se toma como temperatura de referencia T_0 la temperatura de transición vítrea, entonces la constante C_1 tiene un valor de 17,44 y C_2 es igual a 51,6 K. Sin embargo, debido a la dificultad de medir la viscosidad de los polímeros a la temperatura de transición vítrea, se suele utilizar una temperatura de referencia $T_0 = (T_g+50)$ °C [Areizaga 2002]. La ecuación WLF sigue siendo válida, pero cambian las constantes.

En este caso, la T_g del DGEBA, medida por DSC, es -17 °C, por lo que siguiendo el criterio anterior, se debería utilizar un valor de T_0 de 33 °C. En lugar de eso, se ha utilizado la temperatura más baja a la cual se ha medido la viscosidad, que es del orden de 25 °C. En la figura IV.17 se muestra un ejemplo del ajuste de los datos experimentales a la ecuación WLF para la obtención de los parámetros C_1 y C_2 .

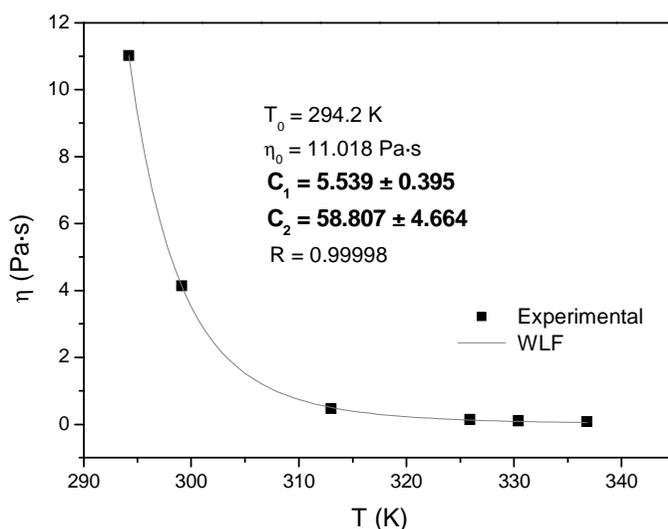


Figure IV.17. Experimental data and WLF fit of DGEBA reinforced with 1 wt.% CNF.

Como se puede ver en la tabla IV.6, la adición de CNFs provoca una disminución del parámetro C_1 . En general, C_2 también disminuye. Es por esto que la mezcla de DGEBA con 3 % CNF es la que presenta los valores más bajos de ambos parámetros. Sin embargo, al igual que ocurría con E_a , no existe una relación entre la variación de C_1 y C_2 y el contenido de nanofibras.

Se han encontrado diferentes trabajos en los que los autores determinan los valores de los parámetros de la ecuación WLF para diferentes fluidos [Aho 2008, Fuentes 2005, Koike1993, Recondo 2006]. En general, estos parámetros simplemente se utilizan para poder predecir la variación de viscosidad de estos fluidos con la temperatura. Sólo en uno de los trabajos encontrados, se relacionan los valores de C_1 y C_2 con una propiedad física de los materiales estudiados [Koike 1993]. En este caso, Koike determina los parámetros de la ecuación WLF para diferentes tipos de DGEBA, con diferentes pesos moleculares, encontrando que ambos parámetros aumentan de manera similar con esta propiedad. El comportamiento de estos parámetros está relacionado con el concepto de volumen libre. C_1 depende de las características del polímero y el tamaño de la cadena

polimérica en movimiento, expresado por el volumen crítico para el transporte de un segmento de polímero. Por otra parte, el valor de C_2 sólo refleja las características del polímero [Koike 1999]. Sin embargo, esto no se puede comparar con el efecto de la adición de nanofibras de carbono al DGEBA.

IV.3.1.2 Viscosidad de las mezclas DGEBA/CNT

Al igual que ocurre con las nanofibras, la adición de nanotubos de carbono al DGEBA provoca un aumento progresivo de su viscosidad (figura IV.18). En este caso, con sólo un 0,5 % en masa, la viscosidad a 45 °C es de 1962 mPa·s, casi 15 veces superior a la del DGEBA, resultando muy difícil aplicar este material como adhesivo de forma adecuada. Por este motivo, la cantidad máxima de CNT que se va a añadir es 0,25 % en masa.

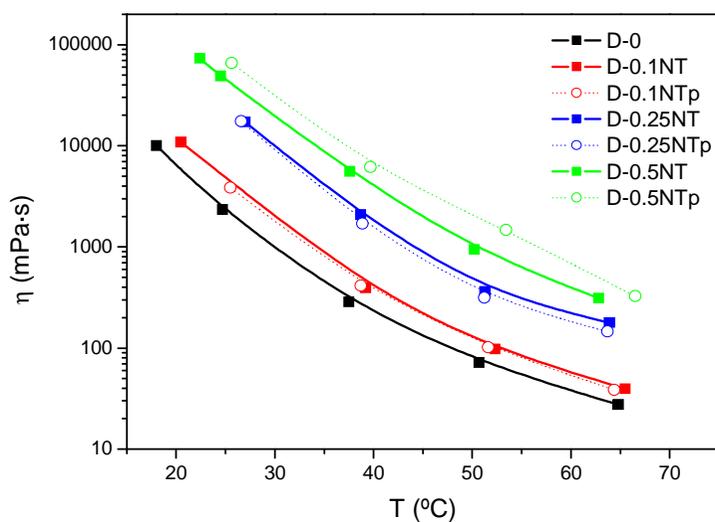


Figure IV.18. Viscosity of DGEBA and DGEBA/CNT mixtures as a function of temperature.

Como ya se ha comentado en el apartado III.3, al utilizar nanotubos se ha llevado a cabo un proceso de precurado para mejorar la intercara matriz/refuerzo. Las curvas de

la figura IV.18 muestran la viscosidad de las mezclas de DGEBA con diferentes contenidos de CNT sin precurar y precuradas. Debido al bajo grado de funcionalización de los nanotubos y la pequeña cantidad de éstos, con 0,1 % y 0,25 % no se aprecian diferencias entre las mezclas sin precurar y precuradas. Sin embargo, con 0,5 % CNT se observa claramente que el precurado provoca un incremento de la viscosidad de la mezcla. Esto demuestra que, mediante el tratamiento térmico aplicado, se ha logrado el objetivo de establecer enlaces primarios entre los nanotubos y la matriz. Kim y colaboradores observaron un comportamiento similar evaluando, en su caso, la diferencia entre utilizar CNT funcionalizados y sin funcionalizar [Kim 2006].

Sin embargo, hay otra consecuencia que se espera obtener con el precurado que es una mejor dispersión de los nanotubos, cuyo efecto en la viscosidad no está claro. Algunos autores han obtenido una disminución de viscosidad al mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en resina epoxi [Ma 2008, Song 2005]. Sin embargo, parece lógico pensar que si los nanotubos están dispersos de forma homogénea en toda la resina provocarán un aumento de la viscosidad mayor que si únicamente hay aglomerados de CNT en determinadas zonas del fluido.

En cualquier caso, si el tratamiento de precurado produce una mejora de la dispersión, no se puede concluir si esto provoca un aumento de la viscosidad o bien una disminución que es contrarrestada y superada por el aumento de viscosidad provocado por el aumento de resistencia de la intercara matriz/refuerzo.

La energía de activación a baja temperatura de las mezclas DGEBA/CNT (tabla IV.7) es inferior a la del DGEBA, mientras que a alta temperatura con 0,25 % CNT disminuye y con 0,1 y 0,5 % aumenta. Por otra parte, en general, el precurado provoca un aumento de la energía de activación para el mismo contenido de nanorrefuerzo, lo que indica que cuando los CNT están unidos químicamente al DGEBA se requiere más energía para poner en movimiento las cadenas poliméricas.

Los parámetros C_1 y C_2 de la ecuación WLF también han sido calculados en este caso. El efecto de los nanotubos es similar al de las nanofibras. En general, tanto C_1

como C_2 disminuyen con respecto al DGEBA. Sin embargo, con 0,5 % CNT sin precurar los valores de ambos parámetros aumentan, especialmente el de C_2 .

Tampoco en este caso se ha encontrado una relación que explique el motivo de la variación de la energía de activación y las constantes de la ecuación WLF al añadir nanotubos de carbono al DGEBA.

Table IV.7. Activation energy at low (E_a^L) and high (E_a^H) temperature calculated by Arrhenius equation and constant coefficients (C_1 and C_2) calculated by WLF equation.

wt. % CNT	Activation energy		WLF parameters	
	E_a^L (kJ/mol)	E_a^H (kJ/mol)	C_1	C_2 (K)
0	136	75	6.102	57.996
0.1	135	77	4.951	45.442
0.1 p	131	81	4.420	46.993
0.25	129	51	5.834	62.615
0.25 p	132	56	5.464	54.176
0.5	124	79	8.694	102.825
0.5 p	130	96	4.940	53.635

IV.3.1.3 Comparación de viscosidad de las mezclas DGEBA/CNF y DGEBA/CNT

En la figura IV.19 se compara el efecto de la adición de nanotubos y nanofibras al DGEBA, así como el efecto del precurado en las mezclas con CNT, para dos contenidos distintos de nanorrefuerzos. En las dos gráficas se observa claramente que los nanotubos de carbono tiene un efecto en la viscosidad mucho más acusado que las nanofibras. A 45 °C, mientras que un 0,5 % de CNF la viscosidad aumenta poco más del doble, el mismo contenido de CNT da lugar a que la viscosidad sea 15 veces mayor que la del DGEBA cuando la mezcla no está precurada y 27 veces mayor después del precurado. Esta diferencia tan marcada entre el comportamiento de ambos tipos de

nanorreinforzos podría estar asociada a su diferente área superficial, que es considerablemente mayor para los nanotubos (tablas III.1 y III.2).

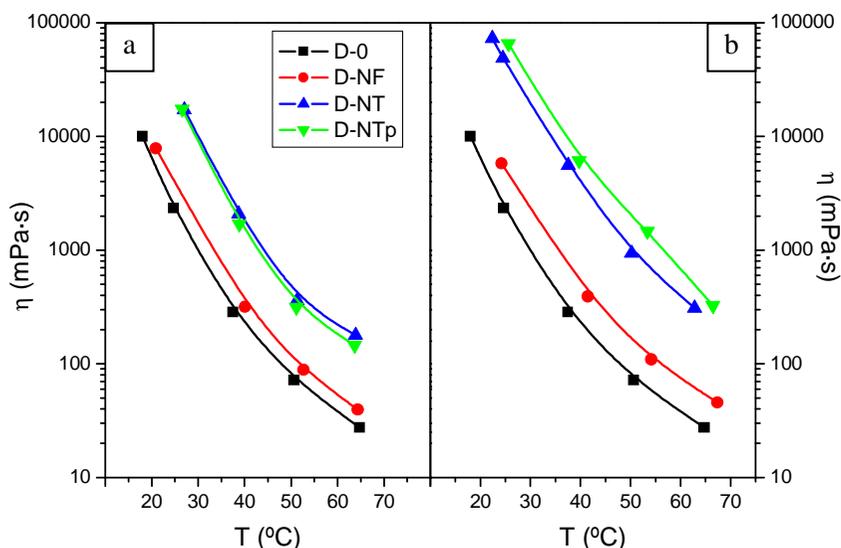


Figure IV.19. Viscosity of DGEBA and mixtures with different nanoreinforcements:(a) 0.25 wt. %, (b) 0.5 wt. %.

Con respecto a la energía de activación, a baja temperatura la adición tanto de CNF como CNT provoca una disminución, aunque ésta es más marcada con nanotubos. A alta temperatura, la energía de activación aumenta con 0,1 y 0,5 % CNT y disminuye en todos los demás casos. Los parámetros de la ecuación WLF varían de forma similar independientemente del tipo de nanorreinforzo.

IV.3.2 Estudio del curado mediante DSC

IV.3.2.1 Curado de los materiales compuestos epoxi/CNF

Los termogramas dinámicos de las mezclas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de CNF se muestran en la figura IV.20. Integrando los picos que corresponden a la reacción de curado se han obtenido los valores de entalpía de la

reacción (ΔH_p) que se muestran en la tabla IV.8. En cada uno de estos termogramas se observa un único pico de curado, como es de esperar para una reacción epoxi/amina [May 1988]. Además, es interesante destacar que en un segundo calentamiento efectuado a las muestras, no se ha observado ningún pico de poscurado, indicando que se ha alcanzado la máxima conversión en el primer barrido térmico.

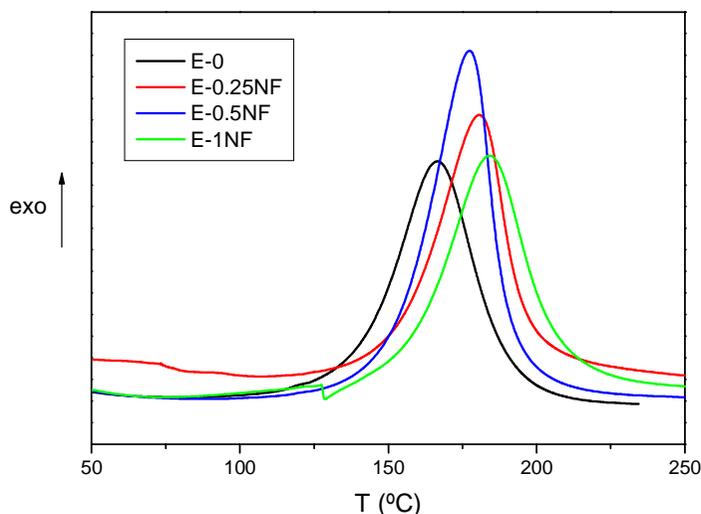


Figure IV.20. Dynamic DSC thermograms of stoichiometric mixtures DGEBA/DDM/CNF.

Table IV.8. Summary of DSC results of CNF/epoxy nanocomposites.

wt.% CNF	ΔH_p (kJ/ee)	T_p (°C)
0	96.5	166.5
0.25	91.3	180.7
0.5	97.0	177.4
1.0	96.8	184.2

ee: epoxy equivalent

La resina epoxi sin reforzar presenta una entalpía de reacción de 96,5 kJ/equivalente epoxi (ee), muy próxima al valor teórico de la entalpía de reacción epoxi/amina (100 kJ/ee) para un curado completo [May 1988]. El hecho de que el valor obtenido sea inferior al teórico es habitual, ya que es muy difícil obtener una resina completamente entrecruzada [Hale 1991, Turi 1997]. La adición de nanofibras de carbono a la resina epoxi provoca un desplazamiento del pico de curado, T_p , a temperaturas mayores, lo que indica un retraso de esta reacción (figura IV.20 y tabla IV.8). Esto se puede deber a que las nanofibras de carbono reducen la movilidad de los reactivos debido al incremento de viscosidad que se produce cuando se añaden nanorrefuerzos al precursor epoxídico, como también han propuesto diferentes investigadores [Abdalla 2008].

Además, el material compuesto con 0,25 % CNF tiene una entalpía de reacción más baja que la resina sin reforzar. Esto indica que la presencia de nanofibras dificulta el curado de la resina, reduciendo su grado de entrecruzamiento. Esto podría deberse a la adsorción física de alguno de los componentes de la resina en el interior de las nanofibras [Miyagawa 2006, Shen 2007a]. Mediante un programa de simulación molecular (ChemWin 6.0) se han obtenido las configuraciones más estables del precursor epoxi y el entrecruzante, que se muestran en la figura IV.21, así como sus dimensiones (tabla IV.9). Las nanofibras tipo *platelet* no están huecas, por lo tanto no son susceptibles de adsorber ninguna de estas moléculas en su interior. Sin embargo, las nanofibras tipo *cup-stacked* tienen en general un diámetro interior de varias decenas de nanómetros, según se deduce de los valores de diámetro exterior y espesor de pared de estas nanofibras [Chaos 2009], lo que indica que perfectamente podría entrar cualquiera de las moléculas de la resina epoxi en su interior. Esto impediría, o al menos dificultaría, la reacción de entrecruzamiento de estas moléculas.

Al aumentar el contenido de nanorrefuerzo, este efecto debería ser más marcado. Sin embargo, la entalpía de curado de la resina con 0,5 y 1 % CNF es la misma que la de la resina sin reforzar. Esto puede deberse a una peor dispersión de las nanofibras, ya que los aglomerados reducen la superficie de nanofibras que estará en contacto con la resina, reduciendo la adsorción de los componentes de la resina.

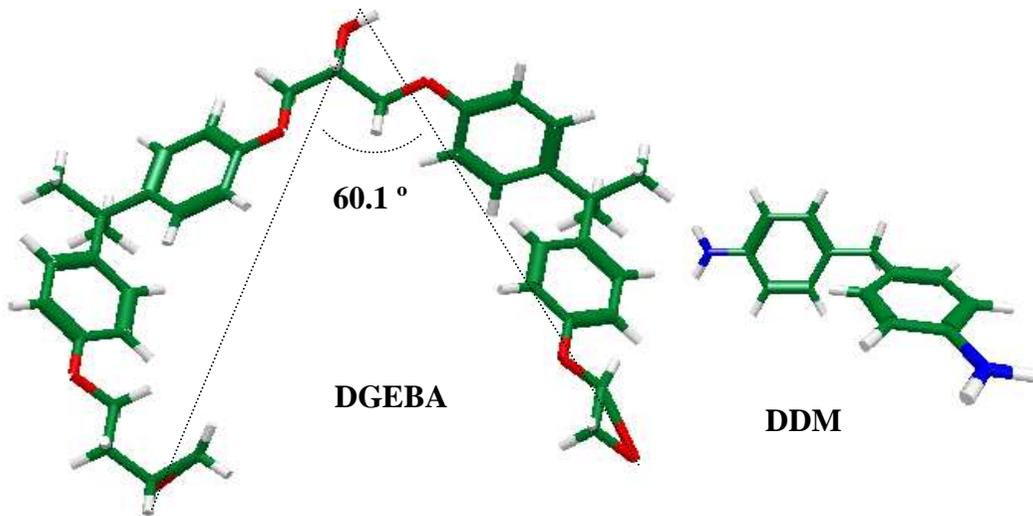


Figure IV.21. The most stable configurations of DGEBA and DDM.

Table IV.9. Size of the DGEBA and DDM molecules.

	DGEBA	DDM
Current length (Å)	18.78	11.72
Width (Å)	14.89	7.37
Depth (Å)	14.64	8.5

La conversión, α , alcanzada en cada momento durante el curado de la resina epoxi sin reforzar y nanorreforzada se puede calcular de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_T} \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

donde ΔH_i es el calor de reacción desprendido en cada momento y ΔH_T es la entalpía de reacción total, considerando que el material está completamente entrecruzado. Para una

resina epoxi curada con una amina se considera que ΔH_T es igual a 100 kJ/ee [May 1988].

La reacción básica entre una amina y un grupo epóxido ocurre en dos etapas fundamentales: reacción de amina primaria por apertura del anillo oxirano para formar una amina secundaria, y posterior reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epóxido, formándose una amina terciaria. Este mecanismo implica que la velocidad de reacción debe ser máxima en el instante inicial, donde existe la mayor concentración de especies reactivas. Sin embargo, se ha comprobado que la reacción de curado epoxi/amina experimenta una aceleración, alcanzándose la máxima velocidad de reacción a un 20-40 % de conversión [Prolongo 2003].

Esto se debe a que la apertura de anillos oxirano implica la formación de grupos hidroxilo que, a su vez, pueden formar puentes de hidrógeno con los epóxidos, favoreciendo su apertura. Por tanto, los grupos hidroxilo generados en la reacción de curado actúan como catalizadores, acelerando la reacción epoxi/amina [Shechter 1956] y dando lugar a un mecanismo de reacción autocatalítico.

En la figura IV.22.a se representa la conversión en función de la temperatura de la resina epoxi con diferentes contenidos de nanofibras de carbono. Derivando la conversión con respecto al tiempo se obtiene la velocidad de reacción (figura IV.22.b). De este modo, se comprueba que la máxima velocidad de reacción no ocurre al inicio, sino cuando ya se ha alcanzado entorno al 45 % de conversión (tabla IV.10), independientemente de si la resina epoxi tiene nanofibras de carbono o no. La resina con 0,25 % CNF, que es la que presenta menor entalpía de reacción, es también la que ha alcanzado una menor conversión cuando la velocidad de reacción es máxima. Con respecto a la velocidad máxima de reacción, en la figura IV.22.b se observa que el valor más elevado corresponde al material compuesto con 0,5 % CNF, mientras que los otros dos materiales compuestos epoxi/CNF tienen un valor similar al de la resina sin reforzar.

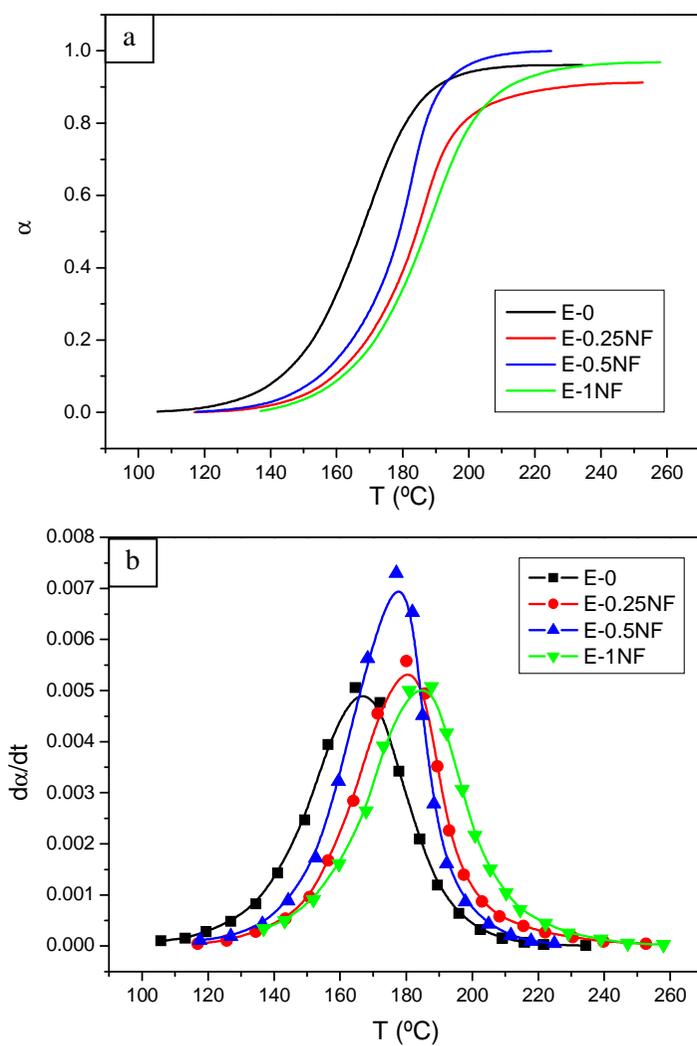


Figure IV.22. Conversion (a) and reaction rate (b) versus temperature for epoxy resins with different contents of CNF.

Table IV.10. Conversion at the maximum reaction rate for epoxy resin with CNF.

	wt.% CNF			
	0	0.25	0.5	1.0
α [$(d\alpha/dt)_{\max}$] (%)	47.6	40.8	44.6	43.3

IV.3.2.2 Curado de los materiales compuestos epoxi/CNT

IV.3.2.2.1 Ensayos dinámicos

Los termogramas dinámicos de las mezclas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de nanotubos de carbono se muestran en la figura IV.23. Se ha utilizado una cantidad estequiométrica de entrecruzante, $r = 1$, siendo r el cociente entre el número de grupos funcionales de DDM y de DGEBA. Al igual que ocurría con las nanofibras, los nanotubos de carbono provocan un retraso en la reacción de curado (tabla IV.11), que es más marcado con un 0,1 % CNT que con 0,25 %.

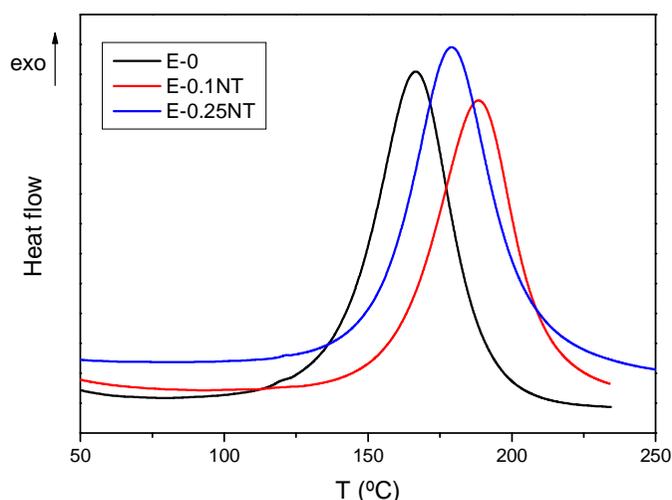


Figure IV.23. Dynamic DSC thermograms of stoichiometric mixtures ($r = 1$) DGEBA/DDM/CNT.

Este efecto retardante se atribuye al aumento de viscosidad provocado por la presencia de los nanotubos de carbono en la resina. El hecho de que al aumentar el contenido de CNTs (0,25 %) la temperatura de pico disminuya se puede atribuir a la mayor cantidad de grupos amino de los CNTs, que pueden actuar como agentes de curado y facilitar la reacción epoxi-amina primaria [Shen 2007a, Yang 2008], lo que contrarrestaría, en parte, el efecto retardante de los nanotubos de carbono asociado al aumento de viscosidad que provocan.

Table IV.11. Summary of dynamic DSC results of CNT/epoxy nanocomposites.

wt.% CNT	ΔH_p (kJ/ee)	T_p (°C)
r = 1		
0	96.5	166.5
0.1	80.8	188.4
0.25	88.8	179.1
r = 1.2		
0	109.0	178.1
0.1	98.3	189.0
0.25	105.2	176.5
r = 1 DGEBA/CNT mixtures precured		
0.1	78.2	187.5
0.25	85.3	181.0

El efecto retardante de los nanotubos de carbono también hace que, al alcanzar la máxima velocidad de reacción, se haya alcanzado una conversión menor, como se puede observar en la tabla IV.12. De hecho, cuanto mayor es la conversión alcanzada cuando la velocidad de reacción es máxima, mayor es la conversión final que se consigue.

Table IV.12. Conversion at the maximum reaction rate for epoxy resin with CNT ($r=1$).

	wt.% CNT		
	0	0.1	0.25
α [($d\alpha/dt$) _{max}] (%)	47.6	36.2	40.6

El material compuesto con 0,1 % CNT alcanza solamente un 81 % de conversión. En principio, se esperaba que el descenso de la entalpía de reacción, asociado a la presencia de nanotubos, estuviera relacionado directamente con el contenido de éstos. Sin embargo, con 0,25 % CNT el grado de entrecruzamiento es del 89 %, considerablemente superior al material compuesto con 0,1 % CNT. Esto puede deberse a una peor dispersión de los nanotubos cuando el contenido es elevado, que, al estar aglomerados, presentan una menor superficie en contacto con la resina, lo que puede reducir alguno de sus efectos.

Por otra parte, pueden existir diferentes contribuciones que modifiquen la entalpía de reacción y tengan efectos contrarios. El descenso de ΔH_p al añadir CNTs a la resina epoxi indica que éste es el efecto que predomina. Sin embargo, el aumento de ΔH_p con un mayor contenido de CNTs indica que hay algún efecto que se ve favorecido con una mayor cantidad de nanotubos de carbono. Según Shen y colaboradores, los nanotubos funcionalizados con grupos amino se pueden considerar como un sistema poliamina, puesto que tienen múltiples grupos amino que pueden actuar como otro agente de curado, lo que podría dar lugar a un sistema epoxi/nanotubo con un mayor grado de entrecruzamiento de la matriz [Shen 2007a].

Los motivos que pueden provocar un descenso de la entalpía de reacción al añadir nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino a una resina epoxi son: 1) pérdida de estequiometría en la relación epoxi/amina, debido a los grupos amino de los CNT [Shen 2007a], 2) fisiorción de grupos funcionales del monómero epoxi o el entrecruzante, inhibiendo la reacción de curado entre ellos [Miyagawa 2004, Shen 2007a], 3) formación de enlaces covalentes entre los grupos amino inmovilizados sobre las paredes de los nanotubos y el DGEBA, que puede reducir la movilidad de estas cadenas poliméricas, evitando que se consigan elevados grados de conversión [Valentini 2008].

Para evaluar estas hipótesis, se han llevado a cabo estudios de curado dinámico por DSC con resina epoxi y materiales compuestos nanorreforzados con un exceso de entrecruzante del 20 % ($r = 1,2$). Los valores obtenidos se recogen en la tabla IV.11. De

nuevo, la adición de nanotubos provoca un aumento de la temperatura de pico y un descenso de la entalpía de reacción con respecto a la resina sin reforzar. Comparando ambas estequiometrías estudiadas, el calor de reacción aumenta con un exceso de entrecruzante, mientras que la temperatura de pico permanece prácticamente constante, excepto para la resina pura, que aumenta más de 10 °C. El incremento de ΔH_p en muestras con un exceso de grupos amino ya había sido observado en otros sistemas epoxídicos [Horie 1970], y está justificado por un efecto catalizante a través de los grupos amino o por la diferente reactividad de las aminas primarias y secundarias. La figura IV.24 muestra la conversión en función de la temperatura para diferentes materiales.

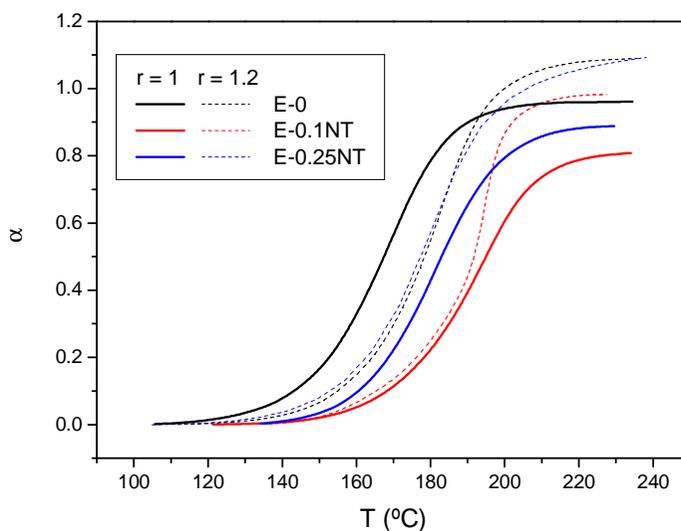


Figure IV.24. Conversion versus temperature for epoxy resin and nanocomposites with different stoichiometric ratios.

Debido a que la reacción de curado se ve favorecida por un exceso de amina, para ambas estequiometrías estudiadas la entalpía de reacción debería aumentar o, al menos, permanecer constante por la presencia de nanotubos funcionalizados con grupos amino. Sin embargo, los resultados muestran el comportamiento contrario. Esto implica que

alguno de los fenómenos que se comentaron anteriormente debe estar contrarrestando este efecto. La explicación más probable, que además se puede aplicar también a la resina con nanofibras, es la fisiorción de algún componente de la resina. En el apartado anterior, ya se ha demostrado que esto es posible, desde el punto de vista estérico, en las nanofibras tipo *cup-stacked*. En las imágenes de TEM de los nanotubos de carbono se ha comprobado que están abiertos en sus extremos (figuras IV.5.e y f). Además, sus dimensiones permiten la adsorción de las moléculas de ambos componentes de la resina, ya que tienen un diámetro interior del orden de 5 nm. Sin embargo, debido al menor tamaño y geometría más simple de las moléculas de DDM, es probable que se produzca su adsorción preferencial. Los estudios mediante TEM de las muestras curadas corroboran la hipótesis de la adsorción. La micrografía de la figura IV.25 fue analizada con un software de análisis de imagen. El estudio de distribución de frecuencias, en la parte inferior izquierda de la imagen, confirma la presencia de materia en el interior del nanotubo, de la misma naturaleza que la materia que lo rodea.

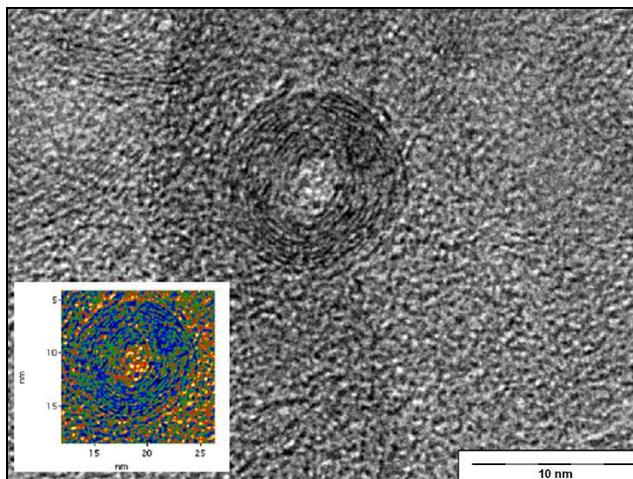


Figure IV.25. TEM micrograph of epoxy resin with CNT. The image in the bottom left corner corresponds to image analysis of frequency distributions.

La adsorción de DDM en los CNT justifica el menor valor de la entalpía de curado de los materiales compuestos nanorreforzados, pero el aumento de la temperatura de

pico podría estar asociado a la restricción de movilidad de las cadenas de DGEBA cuando reaccionan con los grupos amino anclados en la superficie de los nanotubos. Para comprobar esta hipótesis, se han llevado a cabo estudios dinámicos de DSC sobre muestras previamente precuradas. Los resultados obtenidos son muy similares a los de los materiales compuestos nanorreforzados sin precurar (tabla IV.11), aunque se observa una ligera disminución en la entalpía de reacción y, por tanto, también en la conversión alcanzada (figura IV.26). Esto confirma que durante el precurado se produce una reacción química entre los grupos amino de los nanotubos y los anillos oxirano del DGEBA, por lo que parte de estos grupos no están disponibles para la reacción de curado cuando se añade el entrecruzante. El descenso de ΔH_p es muy reducido, lo que se debe a que el contenido de nanotubos es muy pequeño, y su grado de funcionalización es muy bajo. Se ha intentado analizar directamente la entalpía de la reacción de precurado entre el DGEBA y los nanotubos funcionalizados mediante un ensayo de DSC, pero no ha sido posible detectar ningún pico de reacción, debido a esa baja concentración de grupos amino presentes en los nanotubos funcionalizados.

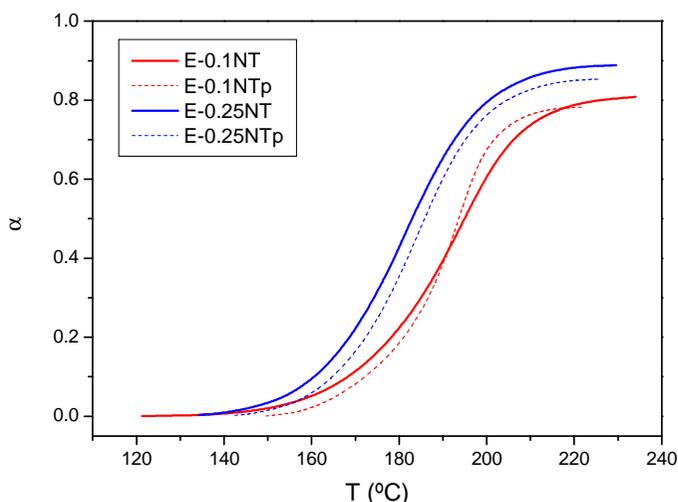


Figure IV.26. Conversion versus temperature for epoxy nanocomposites precured and without precuring treatment.

IV.3.2.2.2 Ensayos isotérmicos

El efecto de la adición de nanotubos de carbono en el curado de la resina epoxi también se ha estudiado mediante ensayos isotérmicos a 100 °C, utilizando una relación estequiométrica DGEBA/DDM ($r = 1$) (tabla IV.13). El tiempo al cual se produce el pico de la reacción de curado (t_p) aumenta para el material compuesto con 0,1 % CNT, confirmando el efecto retardante provocado por la presencia de los nanotubos de carbono. Sin embargo, debido a la baja temperatura del curado, el retraso en la reacción de curado no es tan acusado como en el curado dinámico. De hecho, con un contenido más elevado de nanotubos, el tiempo de pico incluso se adelanta ligeramente con respecto a la resina sin reforzar. Además, la conversión alcanzada por la resina epoxi es bastante baja (83 %) y el efecto de la adición de nanotubos no es relevante en estas condiciones de curado.

Table IV.13. Summary of isothermal DSC results at 100 °C.

wt.% CNT	ΔH_p (kJ/ee)	t_p (min)
0	83.3	53.6
0.1	81.4	55.6
0.25	81.7	52.7

A 100 °C, la resina epoxi no alcanza un elevado grado de entrecruzamiento debido al fenómeno de vitrificación, que ocurre cuando la temperatura de transición vítrea alcanza la temperatura de curado. A partir de ese momento, se produce un acusado descenso de la velocidad de reacción, que pasa a estar controlada por la velocidad de difusión de los reactivos. Al no seguir aumentando la temperatura, no se puede conseguir una elevada conversión. Diferentes autores ya habían observado que en ensayos isotérmicos se obtiene menor conversión que en ensayos dinámicos [López 2001, Opalicki 1996, Valentini 2004]. Los materiales compuestos nanorreforzados

alcanzan prácticamente el mismo grado de conversión que la resina pura, lo que indica que su efecto en la entalpía de reacción se debe a que adsorben uno de los componentes de la resina. Por eso, su presencia no influye cuando no se consigue un alto grado de entrecruzamiento. Estos resultados confirman que la menor entalpía de reacción de los materiales compuestos nanorreforzados en ensayos dinámicos se debe a la adsorción de entrecruzante dentro de los nanotubos.

La figura IV.27 muestra la velocidad de reacción en función del tiempo de reacción. Igual que se observó en los ensayos dinámicos, la velocidad máxima de reacción no corresponde al instante inicial, lo que indica que la reacción sigue un mecanismo autocatalítico. Kamal y Sourour [Kamal 1973] propusieron una ecuación para describir el modelo cinético autocatalítico:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \cdot \alpha^m) \cdot (\alpha_{\max} - \alpha)^n \quad (\text{IV.2})$$

donde α_{\max} es la conversión máxima alcanzada, K_1 y K_2 son las constantes cinéticas y m y n son los órdenes parciales de los procesos de reacción no catalizado y autocatalizado, respectivamente. Para poder efectuar el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, se representó la velocidad de reacción frente a la conversión y se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla IV.14. Como se puede observar en la figura IV.27, el modelo se ajusta muy bien a los valores experimentales. Al final de la reacción se observan ligeras desviaciones que se relacionan con las hipótesis asociadas al modelo cinético autocatalítico [Kamal 1973, Serier 1991]. Una de ellas es que se asume que la reactividad de las aminas primarias y secundarias es la misma, aunque lo más común es que las aminas secundarias presenten menor reactividad debido a que hay un mayor impedimento estérico. Esta simplificación afecta a elevados valores de conversión, que es cuando reaccionan principalmente las aminas secundarias generadas.

Los órdenes parciales de reacción m y n permanecen constantes con valores próximos a 1 y 2 respectivamente, como corresponde a una reacción epoxi/amina [Kamal 1973]. La constante no catalítica, K_1 , tampoco varía con la adición de nanotubos. En cambio, la constante autocatalítica, K_2 , de la reacción de curado de los

materiales compuestos nanorreforzados es menor que la de la resina epoxi. Como se esperaba, este efecto es más acusado cuando el contenido de CNT es el 0,1 %. Esta disminución significa que el efecto retardante de los nanotubos está relacionado principalmente con el proceso autocatalítico. Esto está justificado porque la presencia de nanorefuerzos con un área específica muy alta dificulta la formación del complejo ternario epoxi-hidroxilo-amina propuesto para la reacción catalítica [Opalicki 1996, Serier 1991].

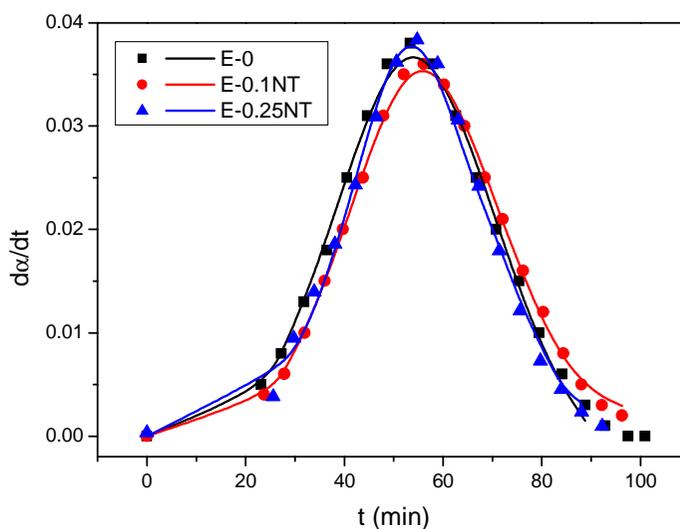


Figure IV.27. Comparison of experimental data (dotted curves) with the kinetic model data (lines) for the isothermal curing of epoxy resins with CNT.

Table IV.14. Kinetic parameters from isothermal DSC thermograms.

wt.% CNT	α_{\max}	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^2$	m	n
0	0.83	1.09 ± 0.02	3.42 ± 0.08	1.14 ± 0.16	2.04 ± 0.15
0.1	0.81	1.05 ± 0.03	1.81 ± 0.03	0.99 ± 0.09	1.91 ± 0.16
0.25	0.82	0.96 ± 0.05	3.36 ± 0.07	1.27 ± 0.12	2.07 ± 0.09

IV.3.3 Adhesivos curados

IV.3.3.1 Dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz epoxi

Se ha llevado a cabo un estudio de las diferentes resinas nanorreforzadas mediante microscopía electrónica de transmisión para analizar el nivel de distribución y dispersión de los nanotubos y las nanofibras de carbono en la matriz epoxi (figuras IV.28 y IV.29, respectivamente). En primer lugar, es importante destacar que en todas las muestras analizadas se han encontrado zonas en las que no había ninguna partícula de refuerzo. Esto puede deberse en parte al bajo contenido de CNF y CNT utilizado. Pero además, también indica una mala distribución de los mismos en la resina.

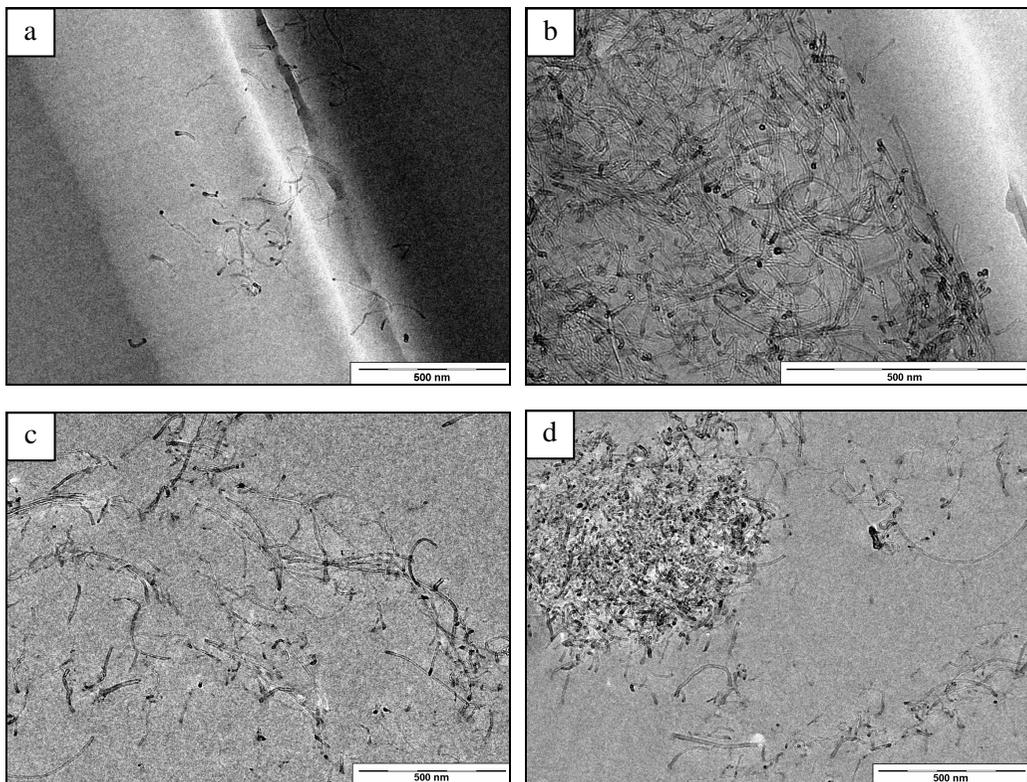


Figure IV.28. TEM micrographs of epoxy resin with different contents of CNT: (a, b) 0.1, (c, d) 0.25 wt.%.

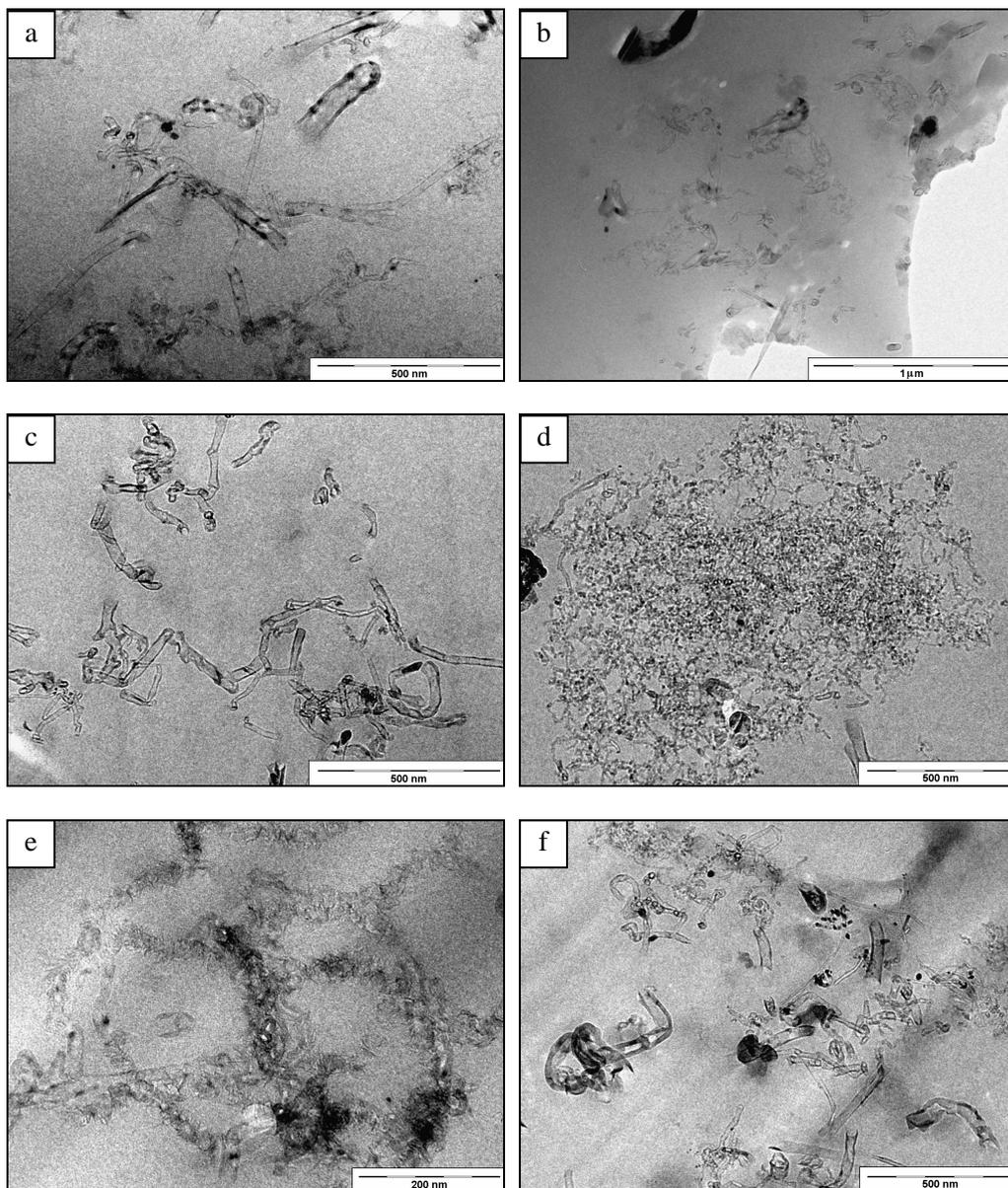


Figure IV.29. TEM micrographs of epoxy resin with different contents of CNF: (a, b) 0.25, (c, d) 0.5, (e, f) 1 wt.%.

En cuanto a la dispersión, hay zonas en las que se pueden observar nanotubos y nanofibras individuales. Con esto se comprueba que el procedimiento de fabricación utilizado ha permitido desenredar, al menos en parte, los aglomerados iniciales de nanorrefuerzos (ver figuras IV.1 y IV.4). También hay zonas que, sin llegar a ser aglomerados, presentan una elevada concentración de nanotubos (figura IV.28.b) o nanofibras (figura IV.29.d). Esto confirma que el bajo porcentaje de nanorrefuerzo añadido a la resina no es la única causa de su pobre distribución. En el caso de adhesivos nanorreforzados con los contenidos máximos ensayados, se detecta un incremento en el número y tamaño de aglomerados, como es el mostrado en la figura IV.28.d, que corresponde a la resina reforzada con 0,25 % CNT.

En conclusión, se puede decir que en general los nanotubos y nanofibras están bastante dispersos en la resina, aunque la distribución no es en absoluto totalmente homogénea. Debido a que esta técnica solamente permite analizar áreas muy reducidas, se ha utilizado además la microscopía electrónica de barrido. En este caso, se han observado diferentes superficies de fractura que se mostrarán en el apartado correspondiente a la técnica utilizada para el ensayo de estas muestras.

IV.3.3.1.1 Efecto del precurado

Para estudiar el efecto del tratamiento de precurado en la dispersión de los nanotubos y su interacción con la matriz, se han analizado materiales compuestos con 0,25 % CNT sin precurar y precurados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (figura IV.30). En el material compuesto nanorreforzado sin precurar, se han observado grandes aglomerados, mientras que en el material precurado prácticamente no hay aglomerados, y son de menor tamaño. Esto indica que el tratamiento de precurado mejora la dispersión de los nanotubos en la matriz epoxi.

Además, la longitud de los nanotubos extraídos de la matriz por un mecanismo de *pull out* es mayor en el material compuesto sin precurar (figuras IV.30.b y c) que en el que ha sido precurado (figuras IV.30.e y f). Esto sugiere que el tratamiento de

precurado mejora la resistencia de la intercara nanotubo/matriz. Una mayor longitud de los nanotubos arrancados indica que la grieta se ha propagado fácilmente a través de la intercara, mientras que una menor longitud implica que los nanotubos se han roto con un menor avance interfacial de la grieta. Debido a que los nanotubos utilizados en ambos casos son los mismos, la probabilidad de encontrar un defecto que favorezca el fallo del nanotubo es también la misma. En el caso del material compuesto nanorreforzado sin precurar, la mayor longitud de *pull out* indica que la grieta se ha propagado más fácilmente durante la intercara durante una longitud mayor, hasta encontrar una zona más débil del nanotubo o bien extraerlo totalmente.

En las figuras IV.30.c y f se puede observar que el diámetro de los nanotubos es ligeramente mayor en el material compuesto E-0.25NTp. Esto indica que, en este material, los nanotubos están recubiertos de una fina capa de resina que no existe o tiene menor espesor en el material compuesto nanorreforzado sin precurar. La causa más probable para esto es que durante el proceso de precurado los grupos amino de los nanotubos hayan reaccionado con la resina epoxi que los rodea, mientras que al no realizar precurado esta reacción no está favorecida.

Por tanto, se ha comprobado que al realizar el tratamiento de precurado se consigue mejorar tanto la dispersión como las propiedades resistentes de la intercara nanotubo/resina epoxi.

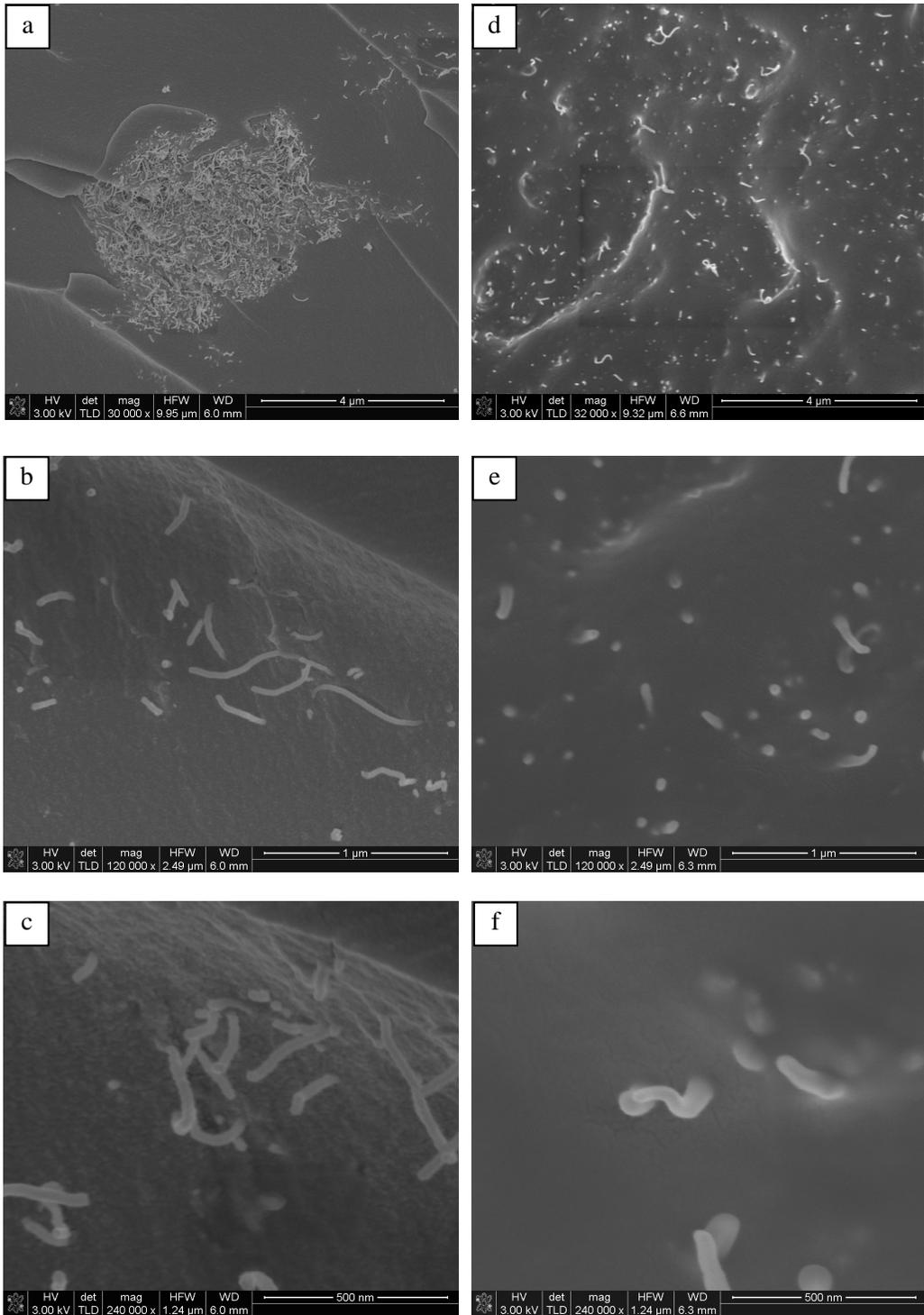


Figure IV.30. FEG-SEM micrographs of E-0.25NT (a-c) and E-0.25NTp (d-f).

IV.3.3.2 DSC de los adhesivos curados

Los termogramas de las resinas curadas con diferentes contenidos de nanofibras y nanotubos se muestran en la figura IV.31. La temperatura de transición vítrea se detecta por DSC como un cambio pronunciado de pendiente en el termograma, que se produce por el cambio de capacidad calorífica del material al pasar del estado vítreo al elastomérico.

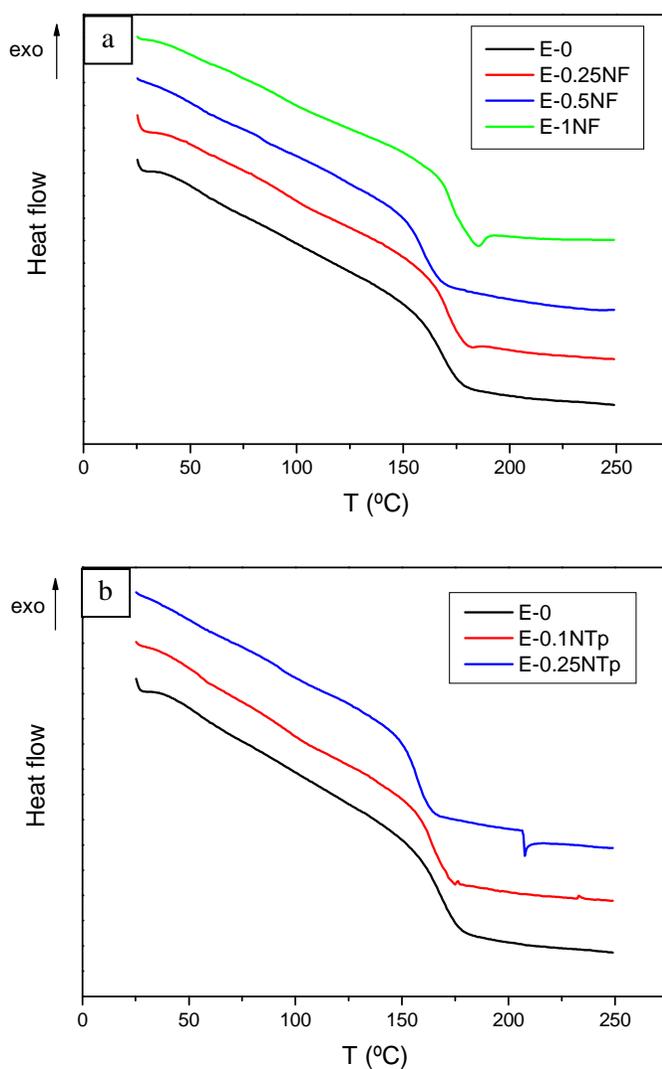


Figure IV.31. DSC thermograms of epoxy resin with carbon nanofibers (a) and nanotubes (b).

Los valores de T_g , determinada como la temperatura correspondiente al punto de inflexión de la transición, se recogen en la tabla IV.15. La adición de nanofibras de carbono a la resina epoxi apenas modifica su temperatura de transición vítrea. Con 0,25 y 1 % se produce un ligero incremento, que se atribuye al impedimento estérico de estos nanorrefuerzos y ya ha sido observado anteriormente por otros autores [Pervin 2005]. El material compuesto con 0,5 % CNF, en cambio, presenta un descenso de T_g de 9 °C. En diferentes ocasiones, se ha observado que el efecto de la adición de nanofibras en la temperatura de transición vítrea depende del contenido añadido a la resina, pudiendo producirse tanto un aumento como una disminución de T_g en la misma resina en función del porcentaje de nanofibras que contiene [Miyagawa 2006, Zhamu 2007].

Table IV.15. Glass transition temperature of epoxy resin and nanocomposites.

Material	T_g (°C)
E-0	169.2
E-0.25NF	171.5
E-0.5NF	160.0
E-1NF	173.5
E-0.1NTp	166.2
E-0.25NTp	157.4

La adición de nanotubos de carbono provoca una disminución progresiva de la temperatura de transición vítrea de la resina. Estos nanorrefuerzos, al igual que las nanofibras, provocan un impedimento estérico que debería aumentar el valor de la T_g , como ha ocurrido en diferentes estudios de resinas epoxi con nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino [Chen 2008, Wang 2006]. Además, el hecho de que estén funcionalizados y se haya llevado a cabo el tratamiento de precurado también debería contribuir al aumento de T_g . Sin embargo, hay otros factores que contrarrestan

este efecto: 1) menor grado de entrecruzamiento debido a la pérdida de estequiometría que se produce por la adsorción de uno de los componentes de la resina por parte de los nanorreforzos [Miyagawa 2004, Shen 2007a] (efecto que se comprobó que existe en el estudio de curado por DSC), 2) las aminos de los nanotubos funcionalizados pueden actuar como otro agente de curado, acelerando la velocidad inicial de curado y provocando un entrecruzamiento incompleto [Shen 2007b], 3) la presencia de defectos, como poros o aglomerados, hace que las cadenas poliméricas se muevan más fácilmente, provocando un descenso de la T_g [Shen 2007a]. Cualquiera de estos factores se ve favorecido por un aumento del contenido de nanotubos, lo que hace que la T_g disminuya a medida que éste aumenta, al igual que se ha observado en diferentes trabajos de otros investigadores [Miyagawa 2004, Zhu 2004].

IV.3.3.3 DMTA de los adhesivos curados

Los ensayos de DMTA han permitido obtener la variación del módulo de almacenamiento (E') y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para los diferentes materiales compuestos reforzados con nanofibras y con nanotubos de carbono (figura IV.32).

Como es habitual en las resinas epoxi, el módulo de almacenamiento disminuye lentamente al aumentar la temperatura, hasta que al alcanzar una temperatura determinada se produce un caída drástica de E' , que corresponde a la transición vítrea de la resina y que implica el cambio de estado vítreo a estado elastomérico. Esta caída está asociada a un fenómeno de disipación de energía que se produce por movimientos cooperativos dentro de la red polimérica. En estado elastomérico, el módulo de almacenamiento se mantiene prácticamente constante. Los materiales compuestos nanorreforzados muestran el mismo comportamiento.

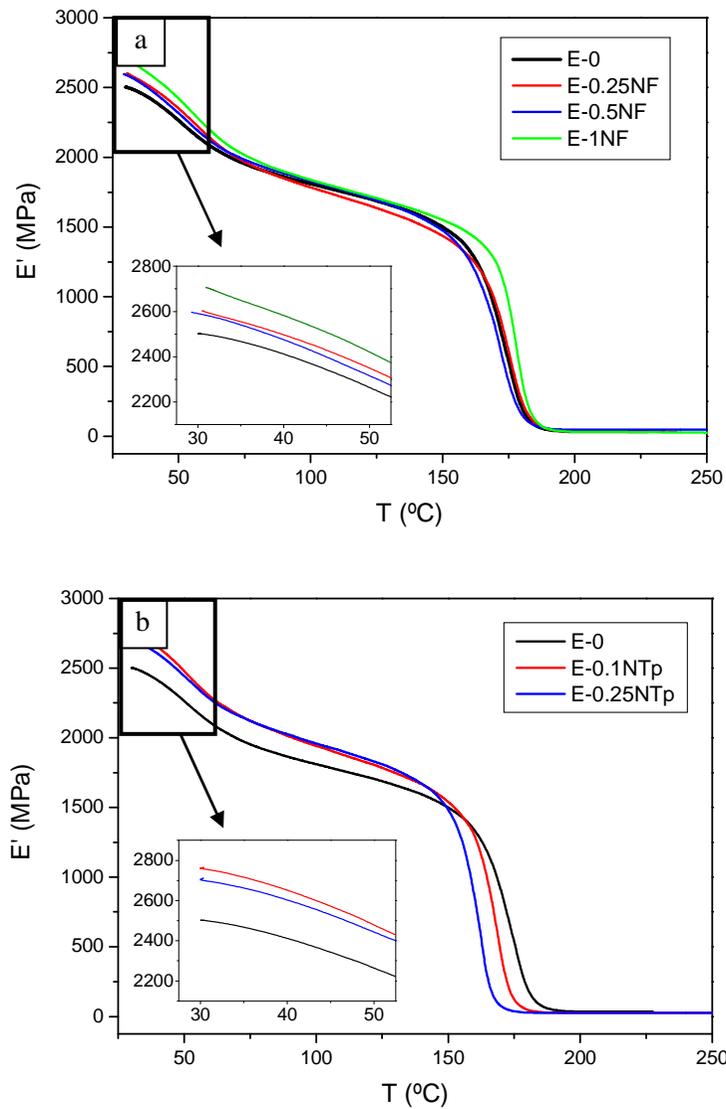


Figure IV.32. Storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).

El módulo de almacenamiento en estado vítreo, E'_G , de la resina epoxi aumenta con la adición de nanorrefuerzos (tabla IV.16). Con un contenido de refuerzo inferior, los materiales compuestos con nanotubos presentan un valor de E'_G más elevado que los materiales compuestos con nanofibras, debido, por una parte, a las mejores propiedades

mecánicas de los nanotubos (mayor rigidez), con respecto a las nanofibras de carbono, y, por otra, al hecho de que los nanotubos están funcionalizados y se ha llevado a cabo un tratamiento de precurado para mejorar la transferencia de tensión en la intercara matriz/nanorrefuerzo. Ambos factores aumentan la rigidez del sistema, E'_G . El hecho de que con 0,25 % CNT el valor de E'_G sea ligeramente inferior al del material compuesto reforzado con 0,1 % CNT está relacionado con el menor grado de entrecruzamiento, como se deduce del menor valor de T_g , que da lugar a una resina menos rígida.

Table IV.16. Storage modulus in glassy and rubbery state and glass transition temperature obtained by DMTA.

	E'_G (GPa)	E'_R (MPa)	T_g (°C)
E-0	2.50	33.6	182.2
E-0.25NF	2.60	33.4	183.7
E-0.5NF	2.59	46.4	179.9
E-1NF	2.71	30.4	184.7
E-0.1NTp	2.77	25.1	175.1
E-0.25NTp	2.71	24.5	167.6

En estado elastomérico, el módulo de almacenamiento está relacionado con el peso molecular de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento mediante la siguiente ecuación [Schlesing 2004]:

$$E'_R = \frac{3 \cdot d \cdot R \cdot T}{M_x} \quad (\text{IV.3})$$

donde M_x es el peso molecular del segmento de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento de la red, d es la densidad del polímero, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y E'_R es el módulo de almacenamiento del material en estado elastomérico. Cuanto mayor es el valor de E'_R , menor es el de M_x , lo que

significa que la red polimérica está más entrecruzada. En general, en los materiales compuestos reforzados con nanofibras, E'_R apenas varía con respecto a la resina epoxi sin reforzar. Esto indica que el grado de entrecruzamiento no se ve afectado por la adición de nanofibras de carbono. En el caso de los nanotubos, se produce un aumento de M_x . Algunos investigadores han observado un aumento del módulo de almacenamiento en estado elastomérico al añadir nanotubos de carbono funcionalizados, que atribuyen a la reducción de movilidad de la resina que se encuentra alrededor de los nanotubos, que da lugar a un aumento de la estabilidad térmica [Gojny 2004b]. Sin embargo, también se ha encontrado un caso en el que E' en estado elastomérico disminuye al aumentar el contenido de nanotubos de carbono [Miyagawa 2004]. Los autores atribuyen estos resultados a la pérdida de estequiometría que se produce por la utilización de nanotubos funcionalizados, que disminuye el entrecruzamiento de la red polimérica.

Las tendencias obtenidas en los resultados del módulo de almacenamiento en estado elastomérico coinciden con las tendencias en la temperatura de transición vítrea obtenida por DMTA (tabla IV.16). Existen diferentes criterios para determinar la T_g a partir de los resultados de ensayos de DMTA: temperatura correspondiente al pico del módulo de pérdidas, punto de inflexión de la caída del módulo de almacenamiento o temperatura correspondiente al pico de la tangente de pérdidas [Ehrenstein 2004]. En este caso, se ha utilizado este último criterio. En la figura IV.33, se muestran los valores de la tangente de pérdidas en función de la temperatura de los diferentes materiales estudiados.

La temperatura de transición vítrea disminuye de forma muy acusada con el contenido de nanotubos de carbono, mientras que con nanofibras, en general, aumenta. Aunque los valores de T_g son distintos a los obtenidos por DSC, las tendencias son las mismas.

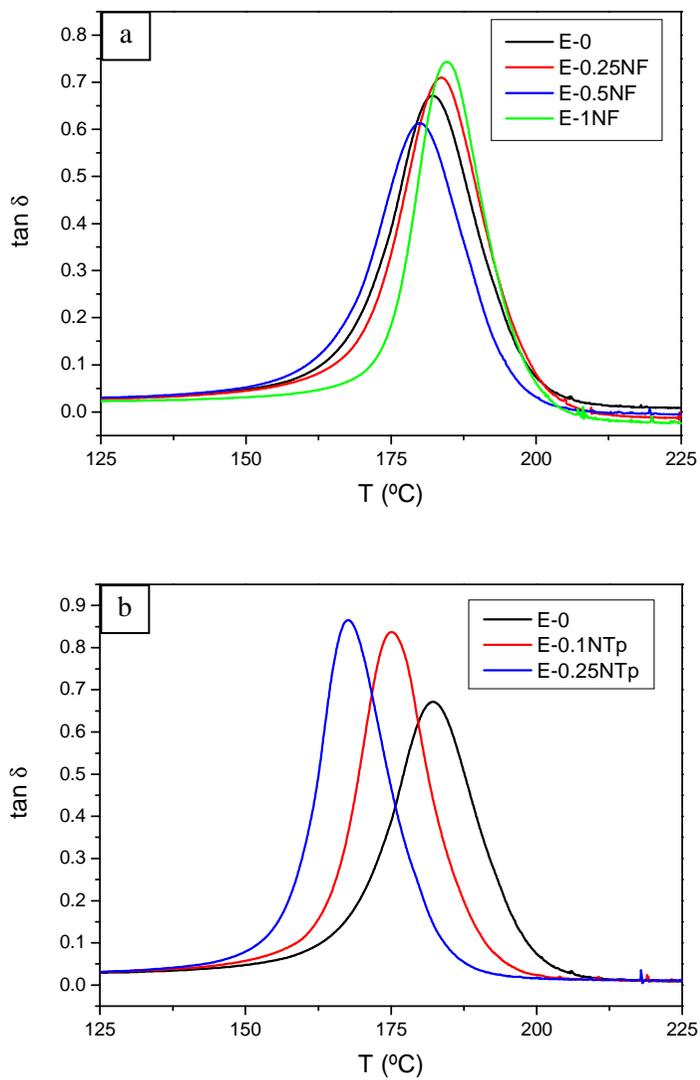


Figure IV.33. Loss tangent of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).

IV.3.3.4 Caracterización mecánica a tracción

En la figura IV.34, se representa una curva tensión-deformación representativa de cada uno de los materiales ensayados. Estas curvas presentan la forma típica de un material frágil, como son las resinas epoxi. Hasta que se alcanza el 1 % de deformación aproximadamente se observa un comportamiento elástico lineal, y a partir de esa deformación ya no se cumple la ley de Young. Las curvas correspondientes a todos los materiales son bastante similares, excepto el material compuesto reforzado con 0,25 % CNF, que presenta mayor módulo y una tensión de rotura considerablemente mayor que el resto de los materiales.

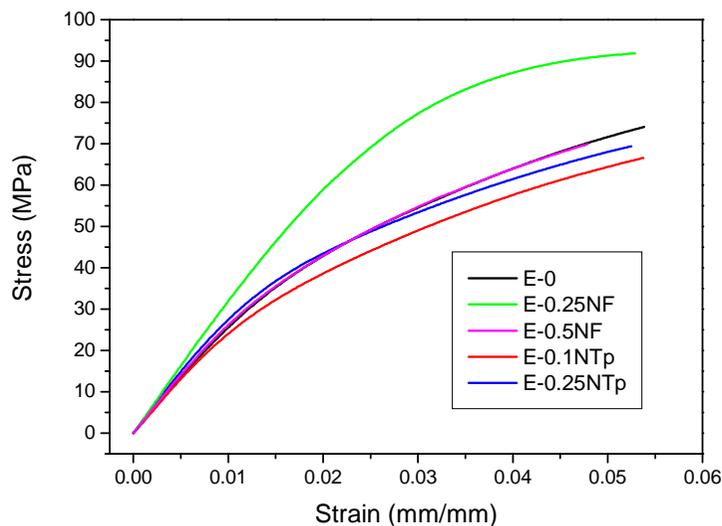


Figure IV.34. Strength-strain curves of epoxy resin and nanocomposites.

En la figura IV.35 y la tabla IV.17, se muestran los valores medios y desviación estándar de las propiedades obtenidas en los ensayos de tracción. Como ya se había observado en la figura IV.34, el módulo de Young apenas varía al añadir nanotubos de carbono o 0,5 % CNF a la resina epoxi. Sin embargo, en el material compuesto E-0.25NF se produce un incremento de esta propiedad del 22 %. La resistencia a tracción cae un 9 % en el material E-0.1NTp y aumenta un 23 % en E-0.25NF, mientras que en

los otros materiales compuestos nanorreforzados apenas varía. Los cambios en la deformación de rotura no son significativos, únicamente con 0,5 % CNF se produce una reducción del 11 % de esta propiedad.

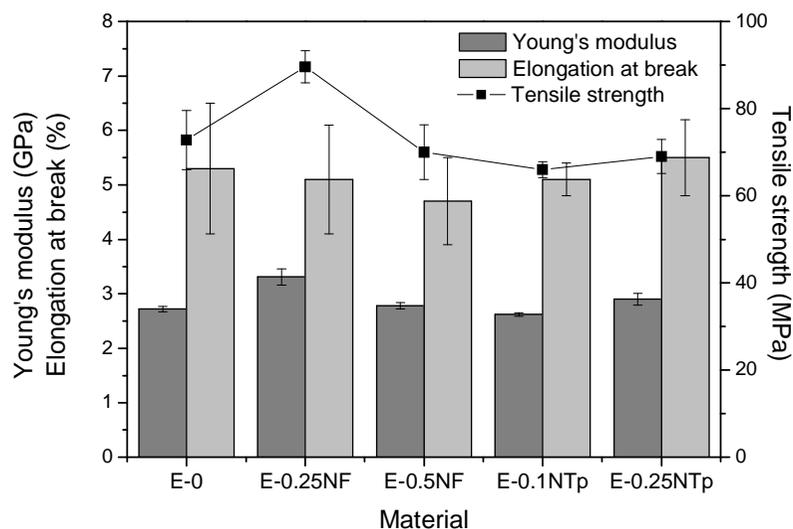


Figure IV.35. Tensile properties of epoxy resin and nanocomposites with CNF and CNT.

Table IV.17. Tensile properties of epoxy resin and nanocomposites with CNF and CNT.

	Young's Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
E-0	2.72 ± 0.05	72.8 ± 6.8	5.3 ± 1.2
E-0.25NF	3.31 ± 0.15	89.6 ± 3.7	5.1 ± 1.0
E-0.5NF	2.78 ± 0.06	70.0 ± 6.3	4.7 ± 0.8
E-0.1NTp	2.62 ± 0.03	66.0 ± 1.8	5.1 ± 0.3
E-0.25NTp	2.90 ± 0.11	69.0 ± 3.9	5.5 ± 0.7

Los resultados obtenidos se pueden explicar mejor analizando las superficies de fractura obtenidas. En la figura IV.36, se muestran diferentes micrografías obtenidas con SEM de la zona de iniciación de fallo y propagación de grieta. En ellas, se puede observar que la resina sin reforzar presenta un superficie correspondiente a una fractura frágil, con una zona de iniciación muy lisa y una zona de propagación con marcas de río orientadas de forma radial partiendo de esta zona (micrografías a y b).

Con 0,1 % CNT (micrografías c y d), la fractura es similar y también se observa que las características superficiales asociadas a la fractura frágil de una resina epoxi se orientan de forma preferente. Además, la superficie de fractura es ligeramente más rugosa, lo que indica un mayor consumo de energía en la propagación del fallo. Aunque no son muy frecuentes, también se han encontrado algunos poros que pueden ser el origen del inicio de fallo. En la zona de fallo catastrófico, a la derecha de la micrografía c, se observan unas formaciones denominadas “estructura de láminas apiladas”, marcadas con círculos, que implican la intersección fortuita de dos planos de fractura, indicando la presencia de deformación plástica localizada en una red altamente entrecruzada [Atsuta 1982, Robertson 1987].

El material compuesto reforzado con 0,25 % CNF (micrografías e y f) presenta una superficie de fractura considerablemente diferente. La superficie lisa que caracteriza la zona de iniciación es más pequeña que en los casos anteriores, lo que indica menos fragilidad. Las estructuras de láminas apiladas son más numerosas que en el caso anterior (micrografía e). En la zona de propagación (micrografía f), no se observan marcas de río, sino que la superficie es mucho más rugosa. Esto indica que ha sido necesario un mayor consumo energético para producir el fallo de esta probeta, ya que se ha generado una superficie mayor que en los casos anteriores. Aunque no se ha medido la tenacidad de fractura, el área bajo la curva tensión-deformación permite comparar la energía necesaria para la fractura de los diferentes. Como se puede observar en la figura IV.34, el material compuesto reforzado con 0,25 % CNF es el que presenta una mayor área, lo que indica mayor consumo energético.

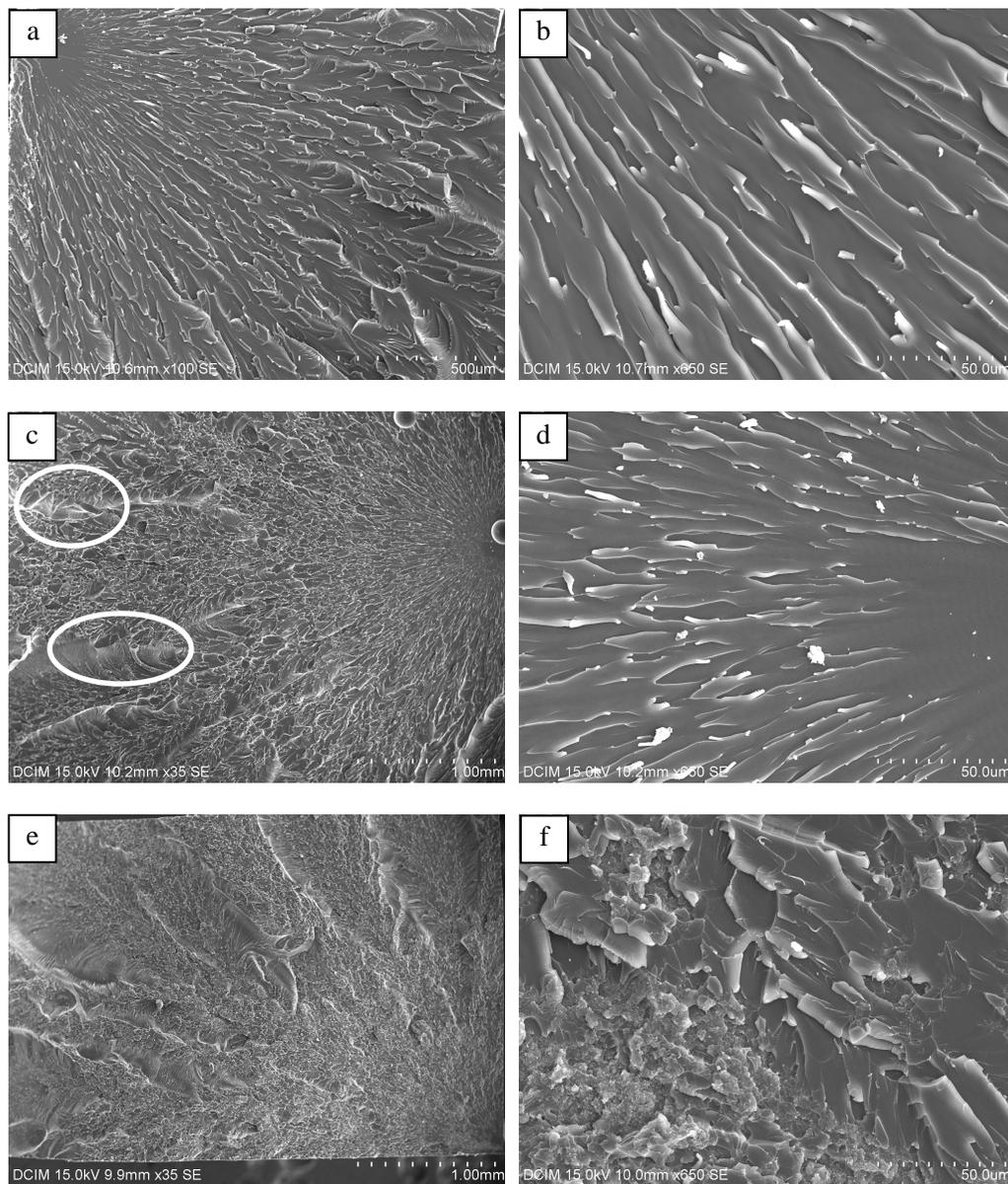


Figure IV.36. SEM micrographs of the initiation and propagation zones of the fracture surfaces of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f).

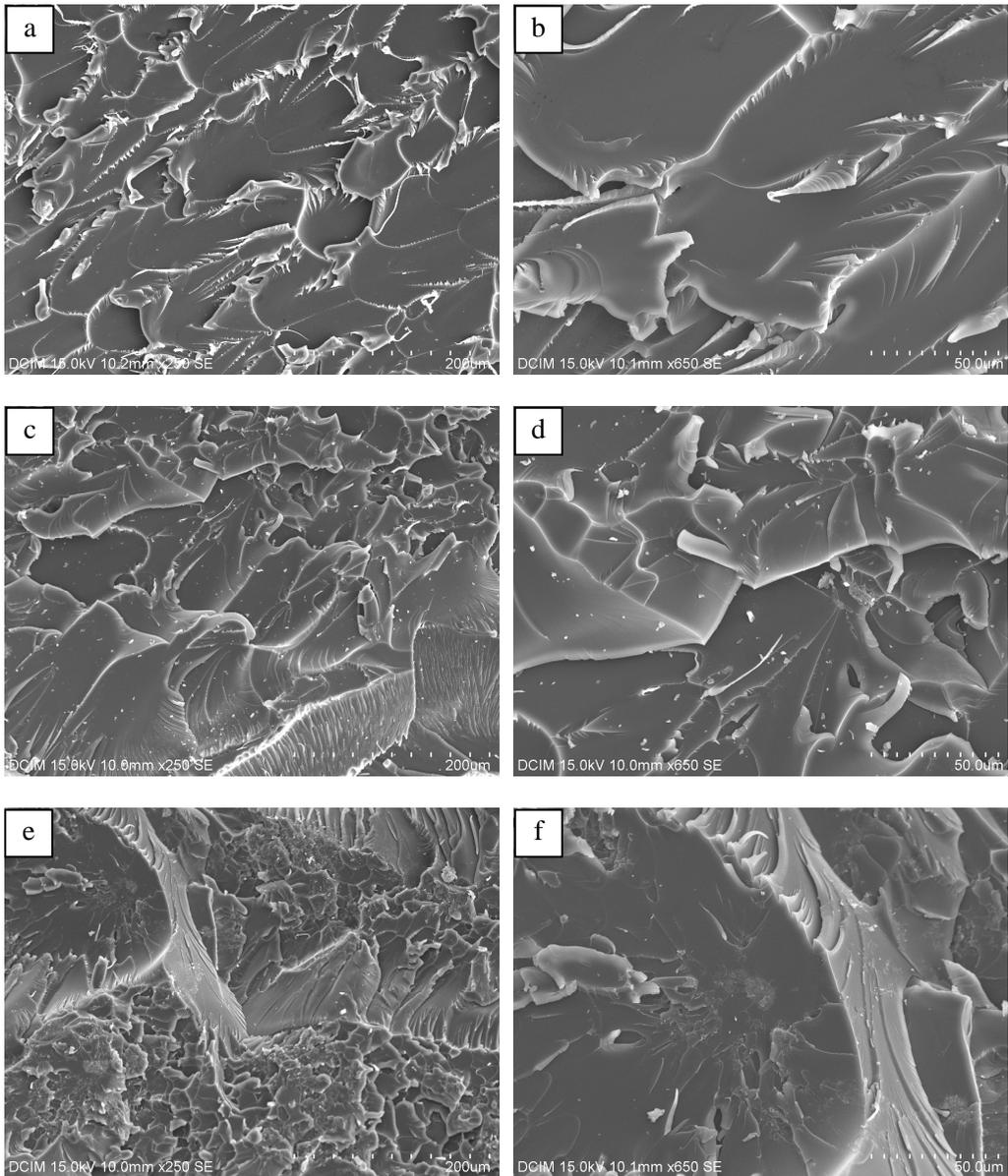


Figure IV.37. SEM micrographs of the catastrophic failure zone of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f).

En la zona de fallo catastrófico (figura IV.37), ya no hay direccionalidad pero se observan diferencias importantes entre las distintas superficies analizadas. La resina sin reforzar es mucho más lisa que las otras dos. Con nanotubos y nanofibras de carbono, la fractura es más abrupta, con saltos de plano que indican un mayor consumo de energía. En las micrográficas d y f, se intuye la presencia de CNT y CNF en la superficie de fractura, que se observan mejor a mayores aumentos. En la resina con nanotubos, lo primero que se puede apreciar es la heterogeneidad en la distribución de los CNT, como ya se había observado en las imágenes de TEM, ya que hay grandes zonas sin nanotubos y zonas donde se pueden observar tanto pequeños aglomerados, como el que se indica con una flecha en la figura IV.38.a, como nanotubos aislados, bien dispersos, que contribuyen al aumento de tenacidad de la matriz mediante el mecanismo de *pull out* (figura IV.38.b). A pesar de esto, las propiedades mecánicas determinadas mediante los ensayos de tracción no mejoran. Esto puede deberse a que la cantidad de nanotubos añadida no es suficiente para provocar una mejora apreciable o a la presencia de poros que se producen por la incorrecta evaporación del disolvente utilizado en el proceso de fabricación.

En el material compuesto reforzado con nanofibras, éstas son más difíciles de observar de forma aislada que los nanotubos, aunque se han encontrado algunas que se señalan con flechas blancas en las micrográficas IV.38.c y IV.38.d. Esto puede indicar por una parte una peor dispersión de este tipo de nanorrefuerzos. En la micrografía IV.38.d, se aprecian diferentes zonas en las que parece que hay pequeñas aglomeraciones de nanofibras. La más grande, que está indicada con una flecha negra, alcanza un tamaño de 10 μm .

Estos resultados permiten concluir que, en general, la adición de las cantidades utilizadas de nanorrefuerzos de carbono a la resina epoxi DGEBA/DDM no modifica significativamente su comportamiento cuando es sometida a ensayos de tracción. Diferentes investigadores, como Guzmán de Villoria y Miravete [*Guzmán 2007*], ya habían predicho teóricamente incrementos de módulo elástico de sólo el 1-2 % al añadir pequeños contenidos de CNT, utilizando un modelo que considera que el material

compuesto está formado por una suspensión diluida de agrupaciones de nanotubos, similar a lo que se ha observado en este trabajo.

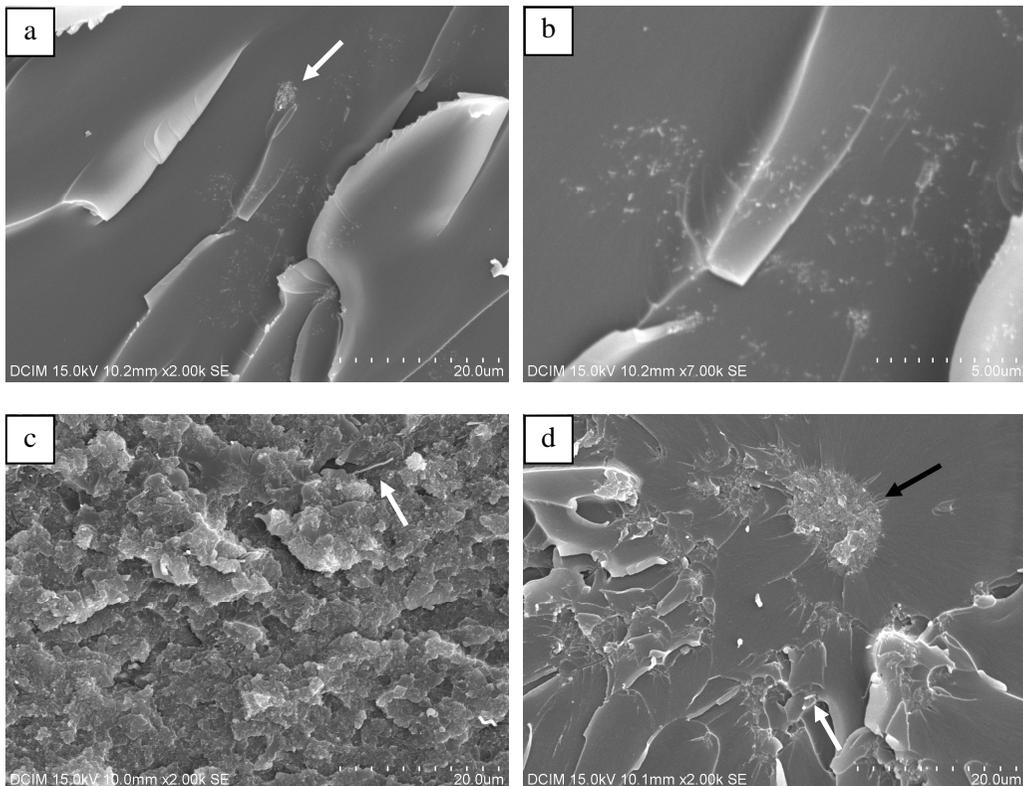


Figure IV.38. SEM micrographs of the fracture surfaces of nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (a, b) and 0.25 wt.% CNF (c, d).

IV.3.3.5 Caracterización eléctrica

Para analizar el comportamiento eléctrico de los materiales estudiados se han obtenido, en primer lugar, las curvas I-V (figura IV.39). Todos los materiales presentan una relación lineal entre el voltaje aplicado a las muestras y la intensidad de corriente que circula a través de ellas. La única excepción es el material compuesto reforzado con 0,25 % CNT, en el que a partir de 60 V la intensidad de corriente que circula se mantiene constante en 12 mA.

Esto indica que, al menos hasta un voltaje de 60 V, todos los materiales cumplen la ley de Ohm. Por tanto, se ha determinado la resistividad a partir de la pendiente de las rectas obtenidas y las dimensiones de las probetas utilizadas. Los valores de resistividad eléctrica obtenidos se muestran en la figura IV.40. La resina sin reforzar tiene un valor de $5,8 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Este es un valor relativamente bajo comparado con otros encontrados en la bibliografía, del orden de 10^{13} - $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ [Choi 2005, Ma 2007]. Esto puede deberse a que, aunque se utilizó un equipo de alta precisión, la medida de valores tan bajos de corriente eléctrica está afectada por diferentes factores ajenos al mismo, como son la resistencia de los contactos o la posible contaminación de la muestra. Por otra parte, el método utilizado está diseñado para el análisis de materiales que muestran un comportamiento dieléctrico. Por tanto, es probable que el valor real de resistividad de la resina sin reforzar sea mayor que el determinado en estos ensayos.

La adición de nanofibras y nanotubos de carbono provoca una importante disminución de la resistividad eléctrica. Añadiendo 0,5 % CNF, se consigue un valor de resistividad de $1,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, más de cuatro órdenes de magnitud por debajo de la resina sin reforzar. Los nanotubos dan lugar a valores más bajos de resistividad que las nanofibras, incluso utilizando contenidos inferiores. Esto se debe principalmente a la mayor conductividad eléctrica de estos nanorrefuerzos, a pesar de que están funcionalizados, y a su mayor superficie específica. De esta forma, el material compuesto reforzado con sólo 0,25 % CNT alcanza una resistividad de $5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

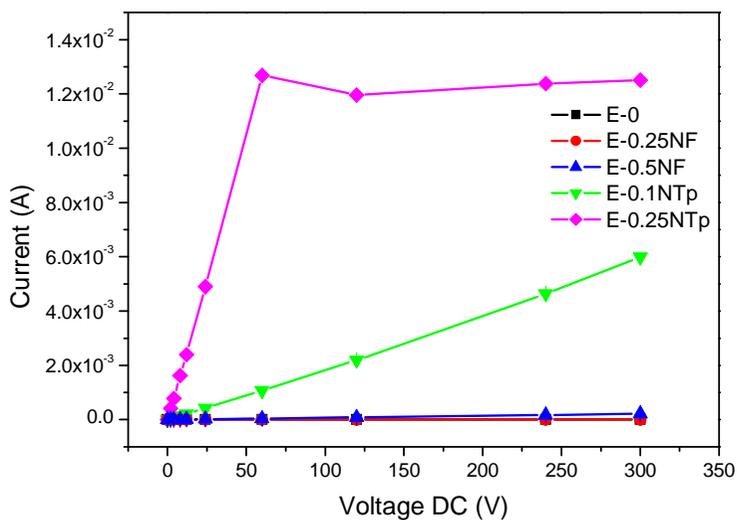


Figure IV.39. Electric current as a function of the voltage applied.

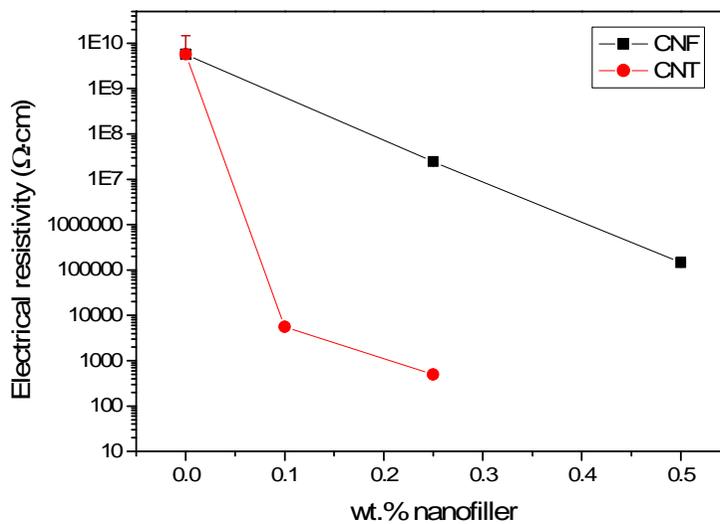


Figure IV.40. Electrical resistivity of epoxy resin and nanocomposites.

El umbral de percolación, que se define como la concentración de refuerzo necesaria para provocar una caída en la resistividad eléctrica de varios órdenes de magnitud [Al-Saleh 2009], es inferior a 0,1 % en el caso de los nanotubos. En los materiales compuestos con nanofibras, en cambio, parece que con un contenido de 0,25 % no se ha alcanzado la percolación. Sin embargo, teniendo en cuenta que es muy probable que la resistividad de la resina esté subestimada, puede que el umbral de percolación de la resina con nanofibras sea inferior al 0,25 %, aunque esto no se puede afirmar con total seguridad en vista de los resultados obtenidos.

En cualquier caso, se ha comprobado que, con contenidos relativamente bajos de CNFs y CNTs, se ha conseguido formar caminos conductores, lo que implica que los nanorrefuerzos se encuentran en contacto o al menos suficientemente próximos para que se produzca conducción por efecto túnel.

Se ha analizado también el calentamiento que experimentan las muestras durante la aplicación de la corriente eléctrica. En la figura IV.41, se representa la variación de temperatura de cada material en función del voltaje aplicado. La temperatura de la resina sin reforzar y con nanofibras de carbono no aumenta durante las medidas realizadas, ni siquiera cuando se utilizan los voltajes más elevados, ya que la intensidad de corriente que circula es muy baja. Sin embargo, los materiales compuestos reforzados con nanotubos experimentan un considerable calentamiento a elevados voltajes debido al efecto Joule que se produce en estos materiales por su conductividad eléctrica relativamente alta. Una vez que la intensidad de corriente se ha estabilizado, como ocurre en el material E-0.25NTp, se produce también la estabilización de la temperatura.

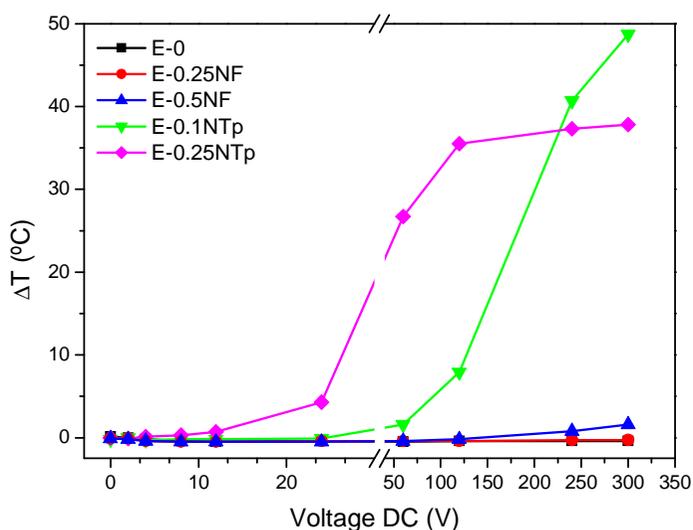


Figure IV.41. Variation of the temperature of the samples as a function of the voltage applied.

IV.3.3.6 Durabilidad

La absorción de agua por parte de las resinas epoxídicas cuando se encuentran en ambientes húmedos es una de sus principales desventajas. Pueden absorber hasta un 12 %, dependiendo del endurecedor utilizado y el grado de entrecruzamiento alcanzado. En particular, las resinas curadas con aminas suelen aumentar su peso entre 2-6 % por la absorción de agua [Fleming 1973]. Éste es un tema complejo que ha sido tratado en múltiples ocasiones para determinar las interacciones del agua con la resina, los efectos que esto provoca y la reversibilidad o irreversibilidad de estos efectos.

Para explicar la absorción de agua en polímeros amorfos, Vrentas propuso un modelo que divide el volumen del polímero en tres partes [Vrentas 2003]: (1) volumen ocupado, que es el volumen de material sin ningún volumen libre, (2) volumen libre intersticial, formado por el volumen generado por la vibración de los enlaces del polímero, y (3) volumen libre que proviene del volumen de relajación y el volumen de

plastificación debido al calentamiento y enfriamiento. El agua únicamente puede penetrar en el último de los tres.

Apicella propone tres formas diferentes de absorción de agua en sistemas epoxídicos [Apicella 1985]: (1) disolución del agua en la red polimérica, (2) absorción de humedad sobre la superficie de los huecos que definen el volumen libre de la estructura polimérica, y (3) puentes de hidrógeno entre los grupos hidrofílicos de la resina y el agua. En cambio, otros investigadores proponen que el agua existe de dos formas distintas en las resinas epoxi [Mikols 1982, Moy 1980, Pethrick 1996]: agua libre que llena microcavidades de la red y agua enlazada en interacciones fuertes con segmentos de cadena polimérica. Zhou y Lucas establecieron que existen al menos dos tipos de agua enlazada [Zhou 1999a]: tipo I, que son moléculas de agua retenidas que se eliminan fácilmente por desorción térmica a baja temperatura, y tipo II, que son moléculas de agua retenida que son considerablemente más difíciles de eliminar por desorción térmica, requiriendo temperaturas más elevadas. La energía de activación de estos dos tipos de agua enlazada es del orden de la energía de los puentes de hidrógeno, lo que indica que las moléculas de agua se unen a la estructura de la resina epoxi mediante este tipo de enlaces.

Además de los cambios que provoca el agua absorbida en las resinas epoxi, es importante tener en cuenta que la temperatura acelera los procesos de difusión [Nogueira 2001, Zhou 1999a]. Por otra parte, una temperatura elevada puede inducir la aparición de mecanismos de degradación que no ocurren a bajas temperaturas [Bowditch 1996]. En este trabajo, se han sometido la resina epoxi y algunos materiales compuestos nanorreforzados a un proceso de envejecimiento hidrotérmico a 55 °C con un 95 % de humedad relativa.

IV.3.3.6.1 Absorción de agua

La absorción de agua de la resina epoxi sin reforzar y con diferentes contenidos de nanotubos y nanofibras de carbono se ha determinado utilizando la siguiente ecuación:

$$M_t (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.4})$$

donde M_t es el porcentaje de agua absorbida en el tiempo t , W_t es la masa de la muestra en el tiempo t y W_0 es la masa inicial. La figura IV.42 representa las curvas de absorción de agua en función del tiempo de envejecimiento. La máxima cantidad de agua absorbida por cada material, una vez alcanzada la saturación, M_s , varía en función de la composición (tabla IV.18). La resina pura absorbe 1,83 % en peso de agua. Este es un valor bajo, pero el hecho de utilizar una amina aromática como endurecedor permite obtener un elevado grado de entrecruzamiento, por lo que la absorción de agua se sitúa en el límite inferior del rango típico de las resinas epoxi curadas con aminas. Con cualquiera de los contenidos de nanofibras o nanotubos utilizados, el contenido de agua en saturación es inferior al 1,7 %. Los valores más bajos se obtienen con los menores contenidos de CNF y CNT.

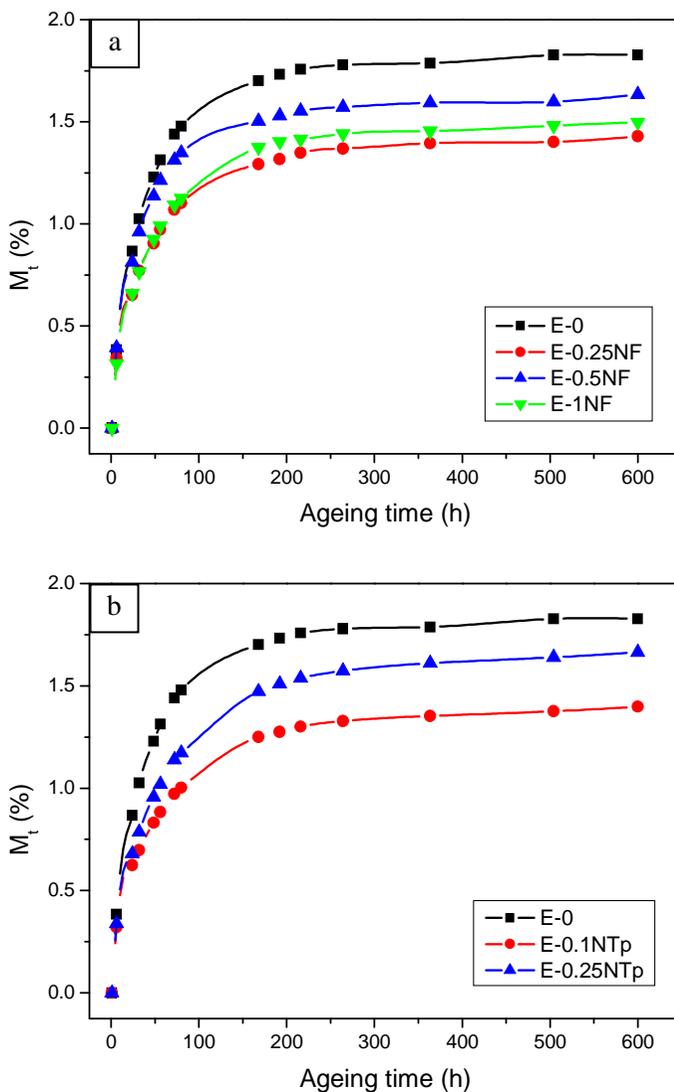


Figure IV.42. Water uptake of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).

Como se puede observar, las curvas de la figura IV.42 presentan dos partes bien diferenciadas. En la primera, la ganancia de masa se produce rápidamente, y luego aumenta muy lentamente hasta que las muestras están completamente saturadas. Este comportamiento ya ha sido observado por diferentes investigadores en resinas epoxi y

materiales compuestos de matriz epoxídica [Nogueira 2001, Ray 2006, Zhou 1999a]. Alfrey y colaboradores clasificaron los procesos de difusión en polímeros amorfos en tres tipos [Alfrey 1966]: 1) caso I o difusión según la ley de Fick, 2) caso II, y 3) difusión anómala o no-Fickiana, dependiendo de si la velocidad de difusión es mucho más lenta, mucho más rápida o comparable a la velocidad de los procesos de relajación, respectivamente. El comportamiento observado en la figura IV.39 se puede simular utilizando diferentes modelos, como el modelo difusional en dos etapas: la primera está controlada por la difusión y cumple la ley de Fick (caso I), mientras que la segunda está controlada por la relajación (caso II) [Bao 2001]. Para comprobar si la primera etapa está controlada por la difusión, se ha aplicado la siguiente ecuación en el tramo inicial de las curvas:

$$\frac{M_t}{M_s} = kt^\alpha \quad (\text{IV.5})$$

donde M_s es la cantidad de agua absorbida por el polímero saturado y k y α son parámetros del sistema. El tipo de difusión está determinado por el valor de α : 0,5 para el caso I, mayor o igual a 1 para el caso II y entre 0,5 y 1 para sistemas anómalos (no-Fickianos). La figura IV.43 muestra los valores experimentales junto con los valores de la ecuación para $\alpha = 0,5$. Como se puede observar, el ajuste entre los datos experimentales y el modelo es muy bueno, tanto para la resina como los diferentes materiales compuestos. Esto indica que su comportamiento sigue la ley de Fick y que, por tanto, se puede obtener el coeficiente de difusión aplicando la segunda ley de Fick. Se ha utilizado una simplificación de esta ley propuesta por Crank [Crank 1994], que se puede aplicar en el estadio inicial del proceso de absorción, es decir, cuando $M_t/M_s < 0,6$:

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (\text{IV.6})$$

donde D es el coeficiente de difusión y h el espesor de la muestra.

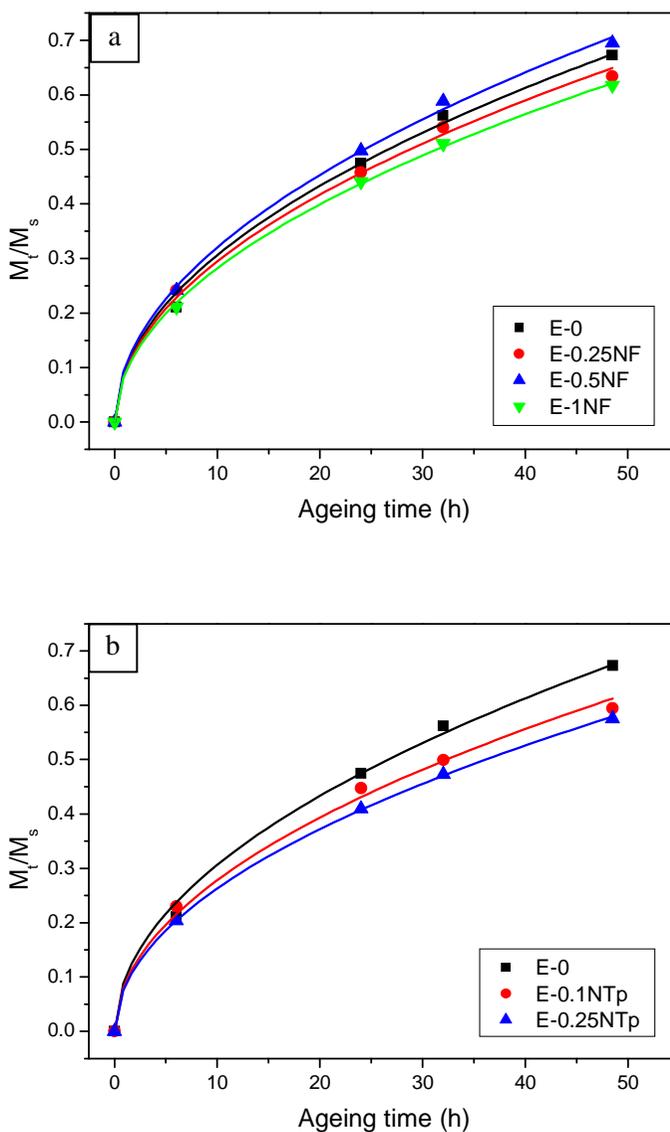


Figure IV.43. Fitted curves to equation (IV.5) of the epoxy nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).

Los valores de los coeficientes de difusión calculados utilizando la ecuación IV.6 se recogen en la tabla IV.18. En general, los valores de D de la resina epoxi disminuyen del orden del 20-30 % al añadir nanotubos o nanofibras de carbono, excepto con 0,5 %

CNF, que se mantiene. Esto indica de los nanorrefuerzos utilizados, además de reducir la cantidad máxima de agua que puede absorber la resina, también reducen la velocidad a la que difunde el agua en el interior de la misma. Esto puede asociarse a que, tanto las nanofibras como los nanotubos de carbono, se introducen en el volumen libre de la resina, reduciendo el espacio disponible para ser ocupado por el agua. También se puede producir un efecto barrera, de forma que los nanorrefuerzos entorpecen el avance del agua, obligando a las moléculas a desviarse y dando lugar a caminos tortuosos, con mayor recorrido.

Table IV.18. Absorbed water in saturation and diffusion coefficients of epoxy resin and nanocomposites.

	M_s (%)	D (cm^2/s)
E-0	1.83	$1.65 \cdot 10^{-8}$
E-0.25NF	1.43	$1.31 \cdot 10^{-8}$
E-0.5NF	1.64	$1.66 \cdot 10^{-8}$
E-1NF	1.50	$1.27 \cdot 10^{-8}$
E-0.1NTp	1.40	$1.15 \cdot 10^{-8}$
E-0.25NTp	1.66	$1.11 \cdot 10^{-8}$

También se puede observar que la mayor velocidad inicial de difusión no implica mayor cantidad de agua absorbida, ya que el mayor coeficiente de difusión corresponde a la resina con 0,5 % CNF, que absorbe una menor cantidad de agua en equilibrio que la resina sin reforzar.

También se ha determinado la absorción de agua en probetas de tracción, para poder realizar estos ensayos con contenidos de agua similares a los ensayos de DSC y DMTA. En la figura IV.44 se compara la absorción de agua de una probeta de DMTA y una probeta de tracción, ambas de resina sin reforzar, en función del tiempo de envejecimiento. Como se puede observar, aunque el contenido de agua absorbida una

vez alcanzada la saturación es similar, la probeta de tracción necesita más tiempo para alcanzar la saturación, debido a su mayor espesor y por tanto menor superficie expuesta respecto a la masa de material. Por este motivo, las probetas de tracción se mantuvieron en la cámara climática durante tiempos más prolongados antes de su ensayo.

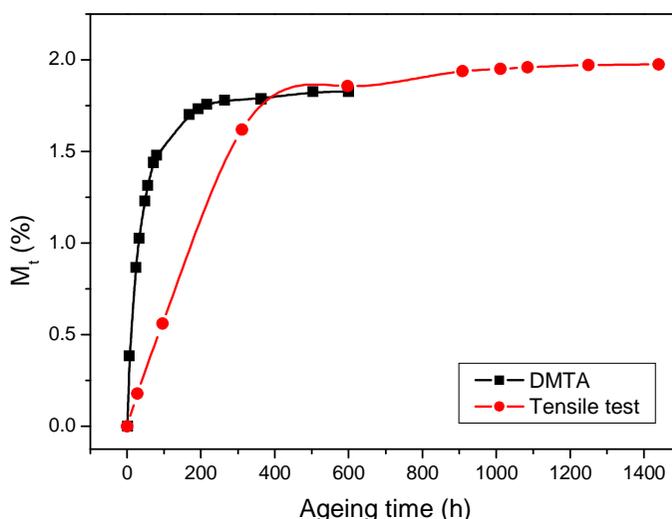


Figure IV.44. Comparison between the water uptake of DMTA and tensile test specimens of epoxy resin E-0.

IV.3.3.6.2 DSC de adhesivos envejecidos hidrotérmicamente

El agua absorbida por las resinas epoxi difunde en la red y rompe las fuerzas de van der Waals entre cadenas, lo que provoca hinchamiento y aumento de movilidad de cadenas, plastificando la resina. La plastificación implica la interacción de las moléculas de agua con grupos polares de la resina. Esto da lugar a una disminución de su temperatura de transición vítrea, que depende de la cantidad de agua absorbida [Ivanova 2000, Zhou 1999b]. La tabla IV.19 muestra los valores de T_g de la resina epoxi y los materiales compuestos nanorreforzados en función del tiempo de envejecimiento, mientras que en la figura IV.45 se representan estos valores en función de la cantidad de agua absorbida por cada material.

Table IV.19. T_g (°C) of epoxy nanocomposites as a function of ageing time.

	Ageing time (days)			
	0	1	3	25
E-0	169.2	165.5	169.7	165.6
E-0.25NF	171.5	170.1	177.0	169.1
E-0.5NF	160.0	158.3	158.9	157.0
E-1NF	173.5	172.3	171.3	170.4
E-0.1NTp	166.2	163.5	165.6	160.4
E-0.25NTp	157.4	154.7	155.5	150.7

La tendencia general es una disminución de T_g bastante lineal con el aumento del contenido de agua. Sin embargo, en la mayoría de los materiales, tras 3 días de envejecimiento, independientemente de la cantidad de agua absorbida, se produce una pequeña recuperación de la T_g . Como ya se ha comentado anteriormente, los grupos hidroxilo catalizan el curado de las resinas epoxi. Por lo tanto, una pequeña cantidad de agua podría provocar un poscurado de la resina [John 1991, Karbhari 2009], completando su curado e incrementando el valor de su temperatura de transición vítrea.

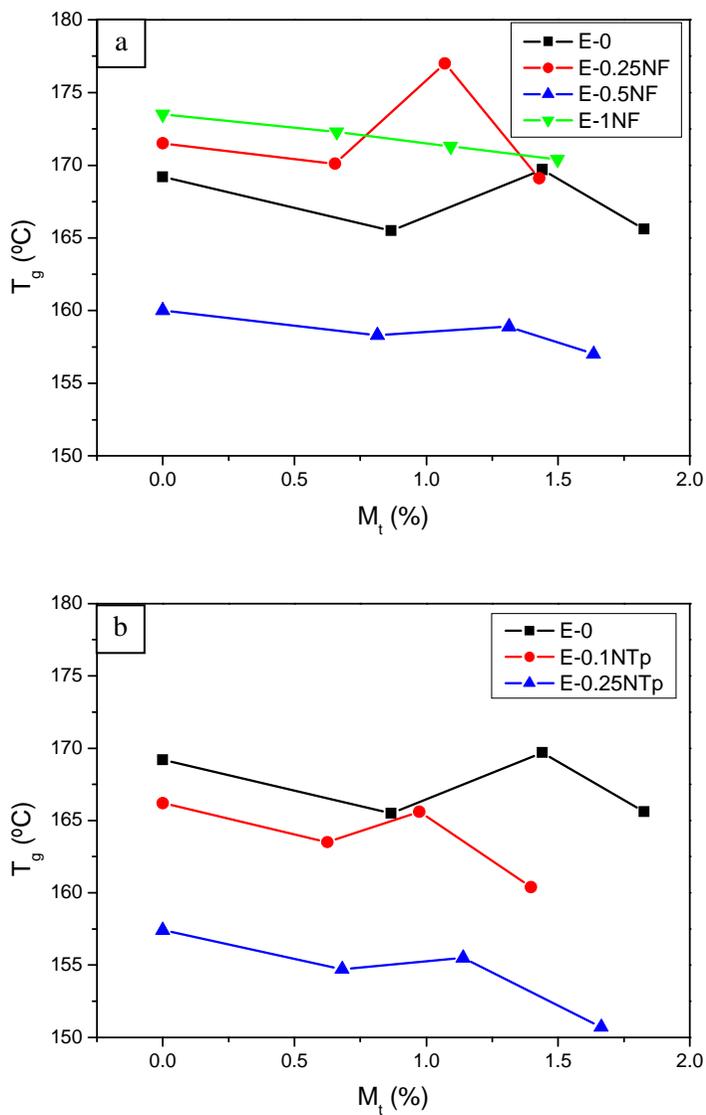


Figure IV.45. Glass transition temperature (determined by DSC) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water.

Se ha calculado la disminución de T_g por cada 1 % de agua absorbida (tabla IV.20). Los valores obtenidos para la resina pura son muy bajos, comparados con los encontrados en bibliografía, que varían entre 8 y 20 °C/% agua absorbida [Ivanova 2000, Nève 1993, Wright 1991]. La adición de nanofibras de carbono apenas modifica

el valor de este parámetro. Sin embargo, la resina con nanotubos experimenta una caída de T_g de 4 °C/% agua absorbida, el doble que la resina sin reforzar. Esto puede estar relacionado con los enlaces que existen en la intercara nanotubo/resina. Las interacciones que se establecen por fuerzas de van de Waals entre estos elementos puede que sean más débiles que las que se forman entre cadenas de la matriz, por lo que el mismo contenido de agua provoca la ruptura de más de estos enlaces, causando un mayor descenso de la temperatura de transición vítrea de la matriz.

Table IV.20. Decrease of T_g (determined by DSC) per 1 % of water uptake.

Material	$\Delta T_g/M_s$ (°C/%)
E-0	-2.0
E-0.25NF	-1.7
E-0.5NF	-1.8
E-1NF	-2.1
E-0.1NTp	-4.1
E-0.25NTp	-4.0

IV.3.3.6.3 DMTA de adhesivos envejecidos hidrotérmicamente

La figura IV.46 muestra las curvas de E' y $\tan \delta$ obtenidas en los ensayos de DMTA de los diferentes materiales estudiados, sin envejecer y tras 3 y 25 días de envejecimiento hidrotérmico.

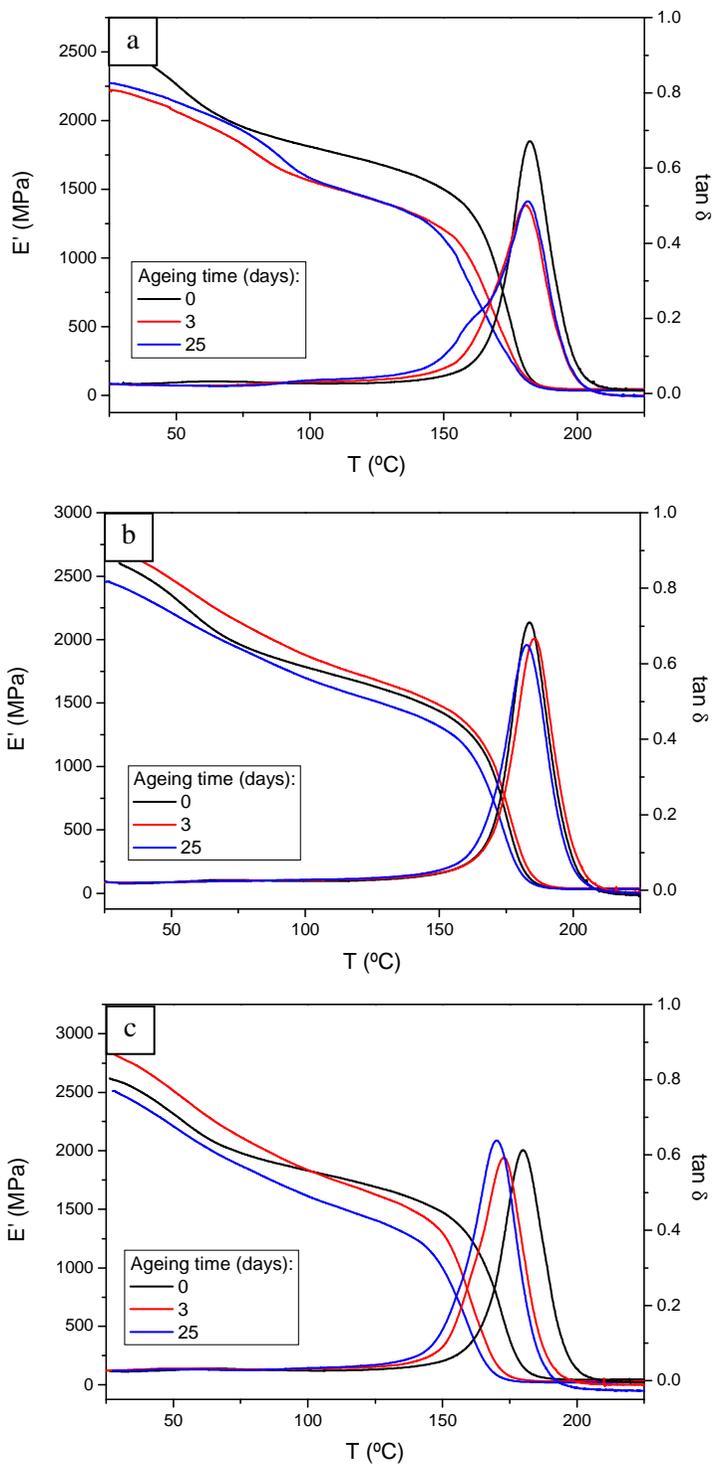


Figure IV.46. DMTA curves of epoxy resin (a) and nanocomposites with 0.25 (b) and 0.5 wt.% CNF (c).

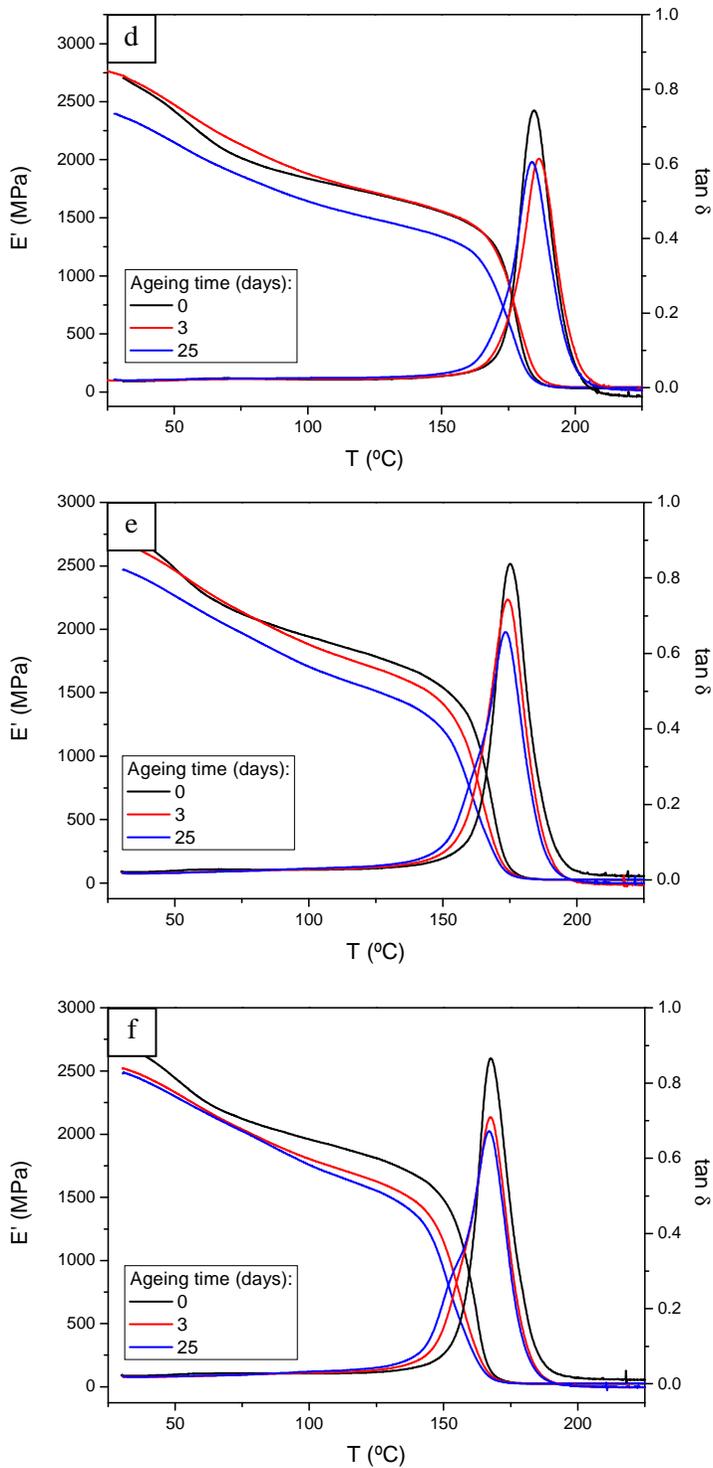


Figure IV.46. (Continuation) DMTA curves of epoxy nanocomposites with 1 wt.% CNF (d) and 0.1 (e) and 0.25 wt.% CNT (f).

La forma de las curvas de E' en función de la temperatura apenas varía. El envejecimiento provoca, en general, un desplazamiento de estas curvas hacia valores inferiores de E' y adelanta la transición vítrea. La absorción de agua provoca plastificación de la resina, que disminuye su módulo de almacenamiento en estado vítreo. En la resina epoxi E'_G inicialmente disminuye un 12 % y luego se mantiene prácticamente constante (figura IV.47). La adición de nanofibras hace que inicialmente el módulo de almacenamiento en estado vítreo se mantenga o incluso aumente. En los materiales compuestos reforzados con CNTs, esta propiedad disminuye progresivamente a medida que aumenta el contenido de agua absorbida.

Los valores de E'_R en la primera etapa del envejecimiento corroboran la hipótesis del poscurado, ya que tras 3 días de envejecimiento esta propiedad ha aumentado en casi todos los materiales, lo que indica un aumento de su densidad de entrecruzamiento (figura IV.48).

Con respecto a la tangente de pérdidas, se han observado cambios en la altura, ancho y posición de los picos, que implican cambios en el comportamiento viscoelástico de la resina. La disminución de la altura del pico de $\tan \delta$ es un efecto de la plastificación provocada por la absorción de agua. Además, en algunos casos se ha observado que tras un largo periodo de envejecimiento hidrotérmico el pico es más ancho. En concreto, en las resinas sin reforzar y con nanotubos ha empezado a formarse un segundo pico a menor temperatura que ya ha sido observado por otros investigadores [Ivanova 2000, Karbhari 2009, Nogueira 2001]. Este fenómeno se atribuye a que el agua no está unida químicamente a la red polimérica [Li 1990, Xiao 1997] y además provoca diferentes grados de hinchamiento en diferentes regiones de las muestras [Ivanova 2000].

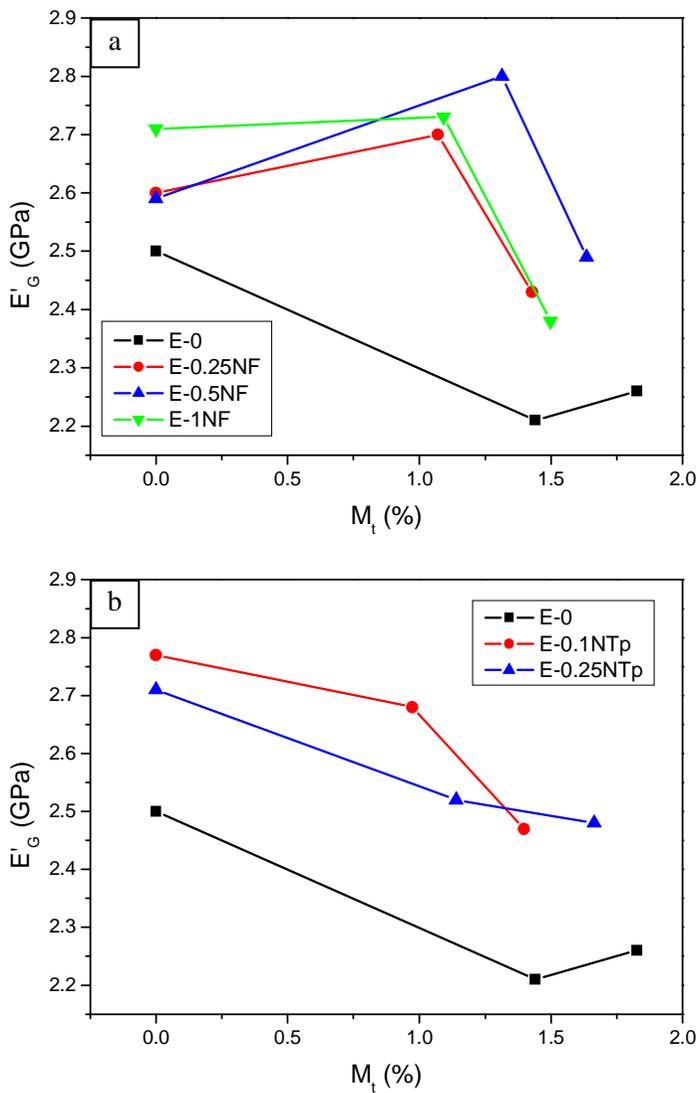


Figure IV.47. Glassy storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water.

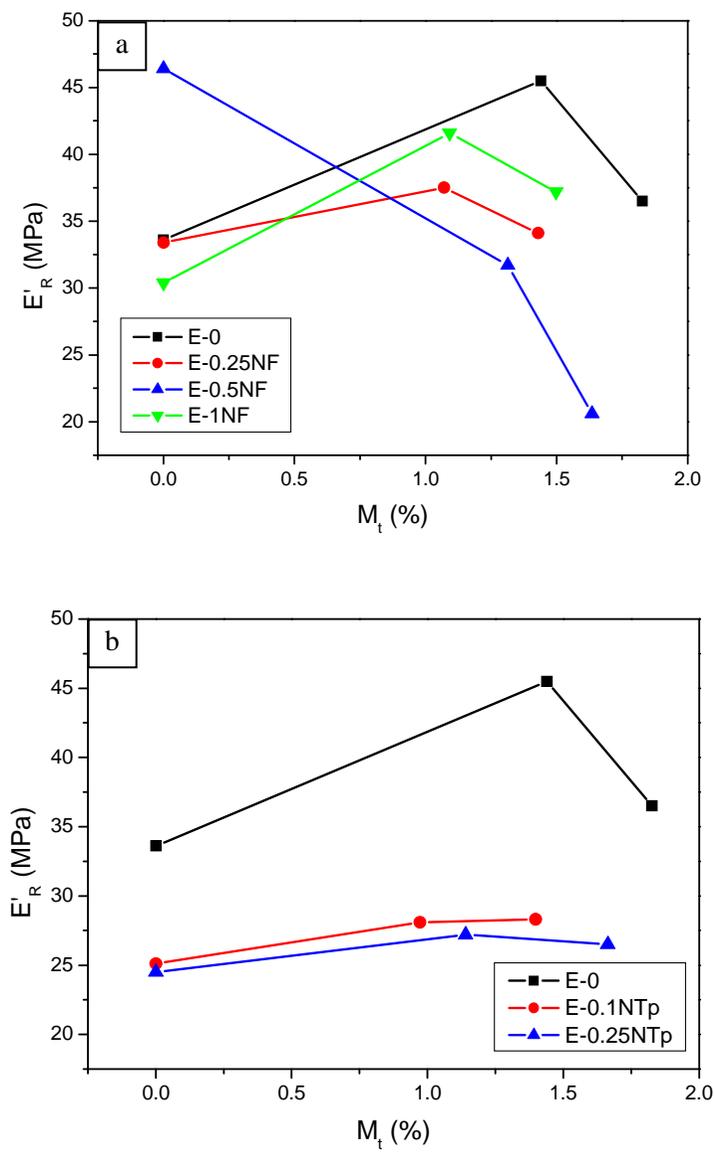


Figure IV.48. Rubbery storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water

La temperatura de transición vítrea, determinada como la temperatura correspondiente al valor máximo de $\tan \delta$, disminuye muy ligeramente con el contenido de agua (figura IV.49). Únicamente el materiales compuesto reforzado con 0,5 % CNF experimenta una importante caída de T_g . En la tabla IV.21, se puede observar que la pérdida de T_g por porcentaje de agua absorbida es mucho menor que cuando la temperatura de transición vítrea se determinó por DSC. El efecto plastificante en la tangente de pérdidas se nota más en la forma de la curva que en la posición del pico.

Table IV.21. Decrease of T_g (determined by DMTA) per 1 % of water uptake.

	$\Delta T_g/M_s$ (°C/%)
E-0	0.4
E-0.25NF	0.8
E-0.5NF	6.0
E-1NF	0.5
E-0.1NTp	1.3
E-0.25NTp	0.4

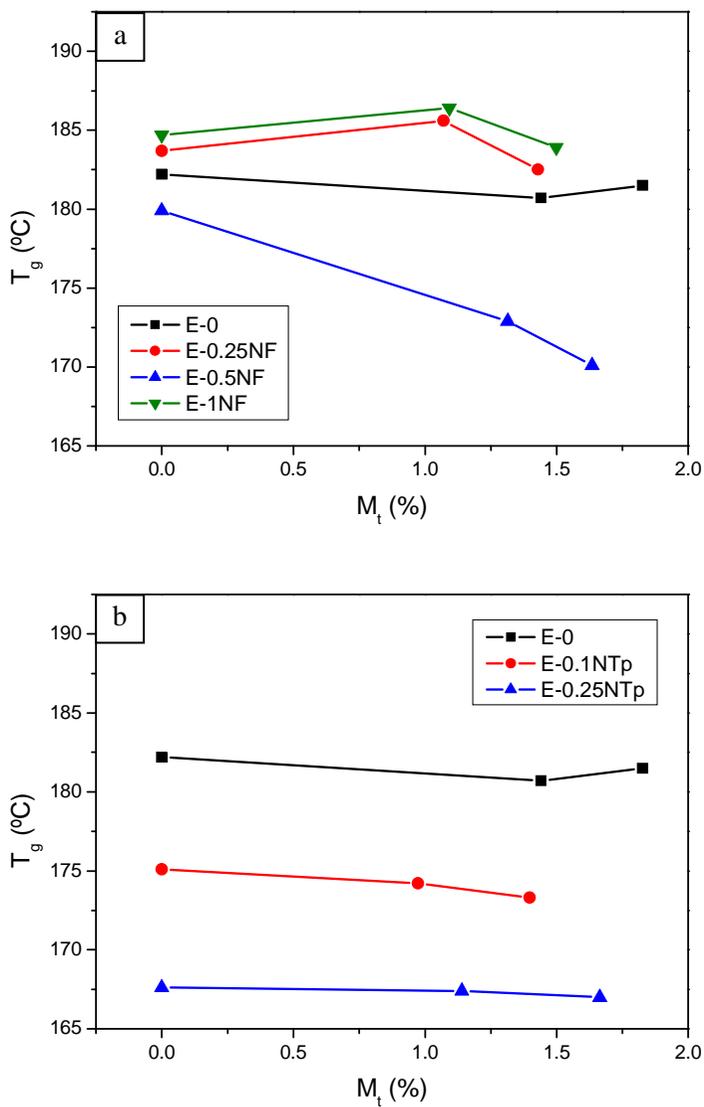


Figure IV.49. Glass transition temperature (determined by DMTA) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water

IV.3.3.6.4 Influencia del envejecimiento hidrotérmico en el comportamiento mecánico

La plastificación producida por la absorción de agua empeora las propiedades mecánicas de las resinas epoxi [Lin 2005, Nogueira 2001] y los materiales compuestos nanorreforzados con nanotubos de carbono [Lee 2010]. Los resultados obtenidos, que se muestran en las tablas IV.22-24 y las figuras IV.50-52 siguen esta tendencia general, aunque se han encontrado algunas anomalías.

Table IV.22. Young's modulus (GPa) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.

	Ageing time (days)		
	0	10	60
E-0	2.72 ± 2.61	2.61 ± 0.10	2.68 ± 0.11
E-0.25NF	3.31 ± 0.15	3.07 ± 0.51	2.57 ± 0.16
E-0.5NF	2.78 ± 0.06	2.72 ± 0.07	3.19 ± 0.17
E-0.1NTp	2.62 ± 0.03	2.57 ± 0.03	2.65 ± 0.11
E-0.25NTp	2.90 ± 0.11	2.70 ± 0.06	2.95 ± 0.09

Table IV.23. Tensile strength (MPa) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.

	Ageing time (days)		
	0	10	60
E-0	72.8 ± 6.8	62.5 ± 1.9	64.3 ± 2.6
E-0.25NF	89.6 ± 3.7	59.3 ± 2.6	57.2 ± 4.5
E-0.5NF	70.0 ± 6.3	64.5 ± 3.8	82.0 ± 4.1
E-0.1NTp	66.0 ± 1.8	66.7 ± 4.4	60.8 ± 6.2
E-0.25NTp	69.0 ± 3.9	60.5 ± 4.0	66.9 ± 4.4

Table IV.24. Elongation at break (%) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.

	Ageing time (days)		
	0	10	60
E-0	5.3 ± 1.2	4.2 ± 0.6	4.6 ± 1.0
E-0.25NF	5.1 ± 1.0	3.2 ± 1.1	3.8 ± 0.9
E-0.5NF	4.7 ± 0.8	4.5 ± 0.6	3.6 ± 0.4
E-0.1NTp	5.1 ± 0.3	6.2 ± 1.5	4.8 ± 1.3
E-0.25NTp	5.5 ± 0.7	4.4 ± 0.8	4.6 ± 1.1

Tras 10 días de envejecimiento hidrotérmico todas las propiedades determinadas con los datos obtenidos de los ensayos de tracción disminuyen ligeramente. El descenso más acusado, tanto de módulo como de resistencia a tracción, se ha producido en la resina con 0,25 % CNF, que es el material con mejores propiedades iniciales.

El módulo de Young experimenta una recuperación en la etapa final del envejecimiento, de forma que las resinas sin reforzar y con nanotubos vuelven a tener el valor de partida. El material compuesto reforzado con 0,5 % CNF mejora considerablemente su rigidez, obteniéndose un valor un 15 % mayor que antes del envejecimiento. Algo similar ocurre con la resistencia a tracción y la deformación de rotura, aunque en estos casos la recuperación de propiedades es menos significativa.

Este fenómeno se puede asociar con la recuperación de la temperatura de transición vítrea observada por Zhou y Lucas tras largos tiempos de envejecimiento hidrotérmico [Zhou 1999b]. Estos investigadores comprobaron que la T_g de la resina epoxi disminuye hasta que la resina está saturada de agua (agua enlazada tipo I). A partir del momento en el que se alcanza la saturación, una exposición más prolongada a las condiciones de envejecimiento provoca la transformación progresiva de agua enlazada tipo I a agua enlazada tipo II. Esto implica que las moléculas de agua pasan de estar unidas a la resina por un único puente de hidrógeno (tipo I) a formar conexiones múltiples (tipo II)

[Zhou 1999a]. El agua enlazada tipo II, por tanto, no actúa como plastificante, sino que provoca un entrecruzamiento secundario en la resina epoxi, aumentando progresivamente la T_g con el tiempo de envejecimiento una vez alcanzada la saturación [Zhou 1999b].

En este caso, no se ha observado una recuperación de la temperatura de transición vítrea, pero esto puede deberse a que el tiempo de envejecimiento, una vez alcanzada la saturación, es menor para las probetas de DMTA y DSC que para las de tracción, que se mantuvieron en la cámara climática del orden de 30 días después de alcanzar la saturación en agua. Durante este tiempo, la transformación de agua enlazada tipo I en agua enlazada tipo II ha dado lugar a una considerable recuperación de propiedades.

La resina con 0,25 % CNF constituye una excepción, ya que la caída de módulo y resistencia a tracción sigue empeorando, obteniéndose finalmente una pérdida del 22 % en el módulo y 36 % en la tensión, con respecto a los valores de partida.

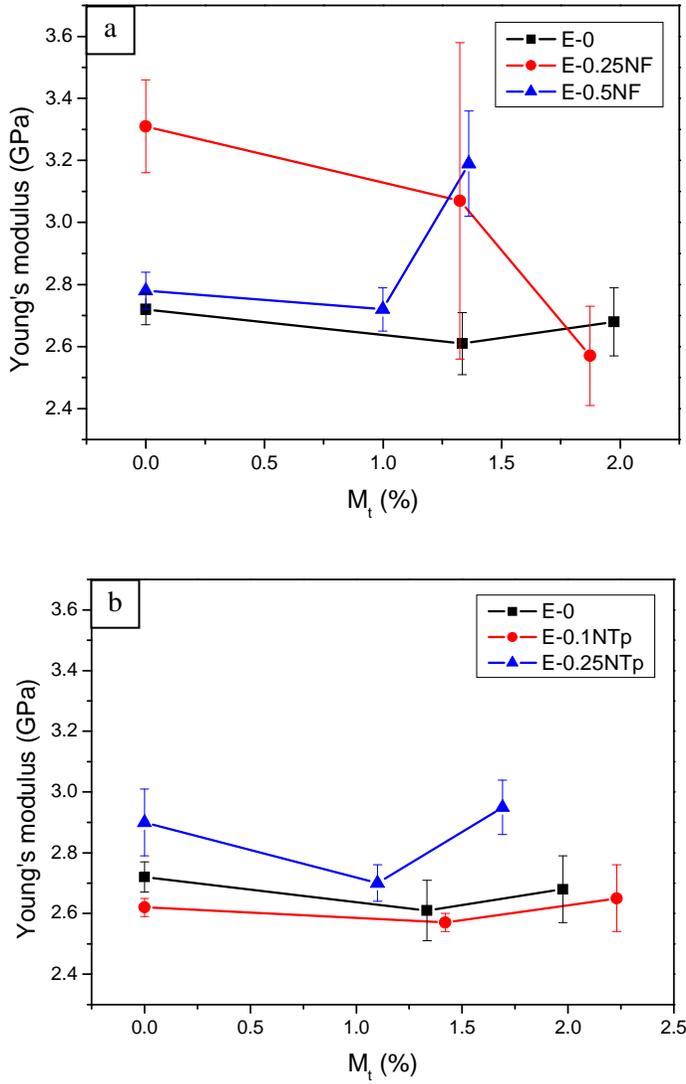


Figure IV.50. Young's modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water

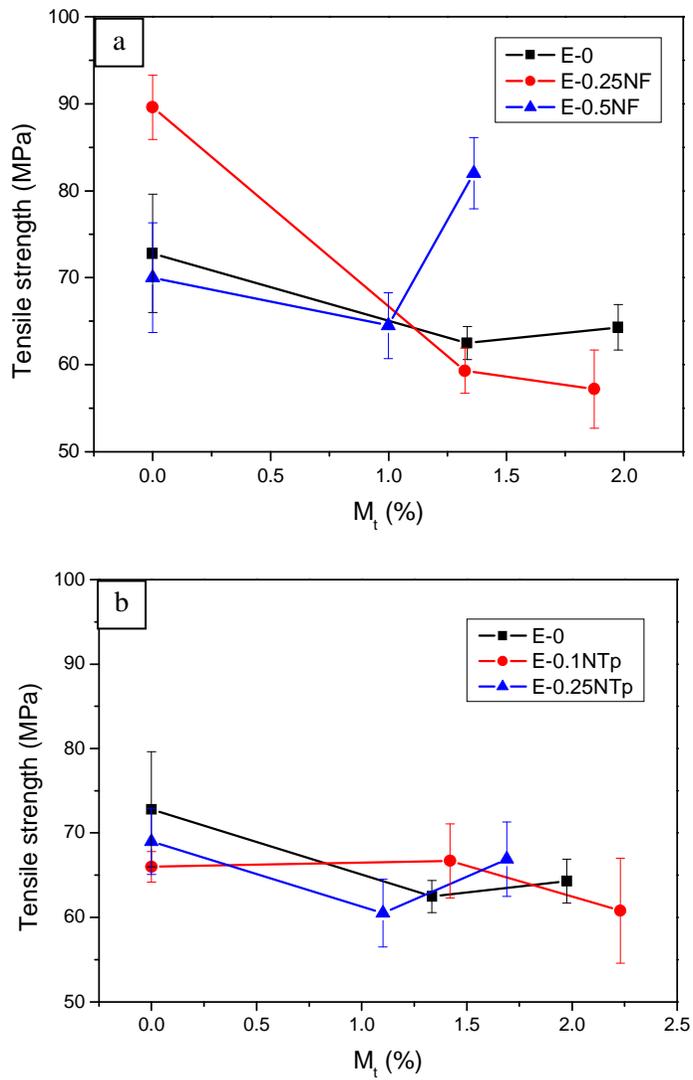


Figure IV.51. Tensile strength of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water

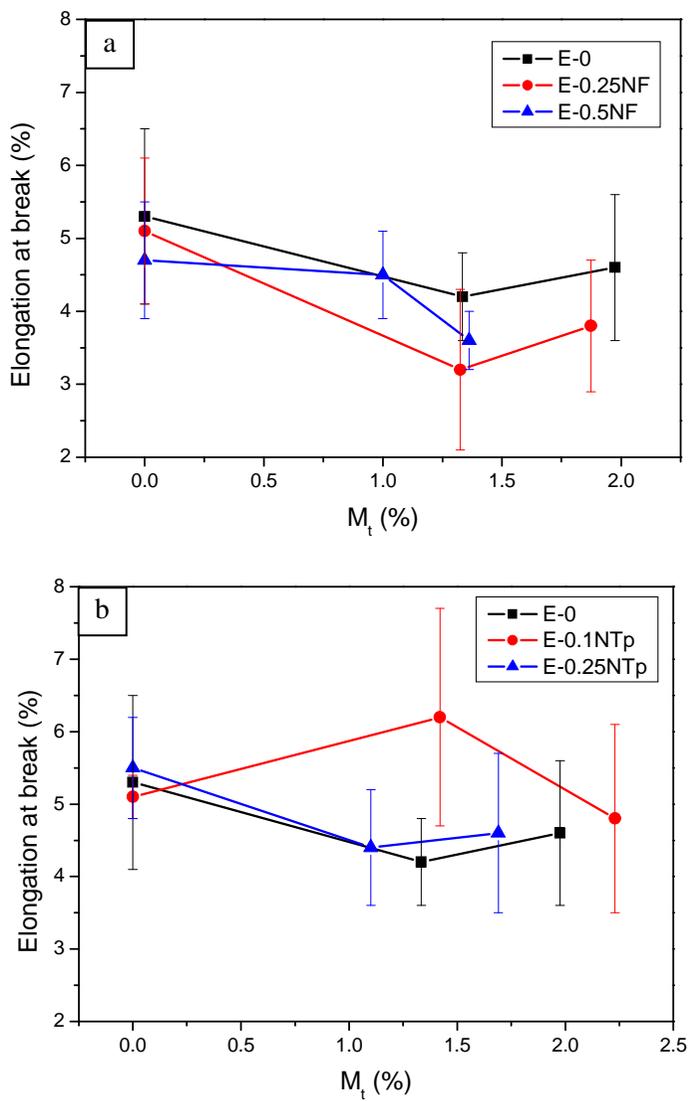


Figure IV.52. Elongation at break of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water

El estudio fractográfico de los materiales ensayados corrobora los resultados obtenidos. Las micrografías obtenidas de la resina epoxi sin reforzar y con 0,1 % CNT tras 60 días de envejecimiento hidrotérmico (figura IV.53) son muy similares a las mostradas en la figura IV.36 para los mismos materiales sin envejecer. La superficie de fractura de la resina con 0,25 % CNF, sin embargo, ha cambiado drásticamente, y ha pasado de ser una superficie muy rugosa a presentar un aspecto muy similar al de los otros materiales analizados, con una zona de iniciación con gran direccionalidad, y aspecto de fractura frágil.

En la zona de fallo catastrófico (figura IV.54), tampoco se observan muchas diferencias con respecto a los mismos materiales sin envejecer (figura IV.37). En la resina sin reforzar y con 0,25 % CNF se sigue observando un elevado grado de direccionalidad en zonas alejadas de la zona de inicio de fallo.

Debido a la importante mejora de propiedades que experimenta la resina con 0,5 % CNF, se ha analizado también la superficie de fractura de este material sin envejecer y tras 60 días de envejecimiento hidrotérmico en cámara climática (figura IV.55). A bajos aumentos, se observa direccionalidad en ambos casos, aunque considerablemente más marcada en la probeta sin envejecer. En la zona de propagación, se observan claramente las marcas de río en este material, mientras que la probeta envejecida presenta una superficie mucho más rugosa.

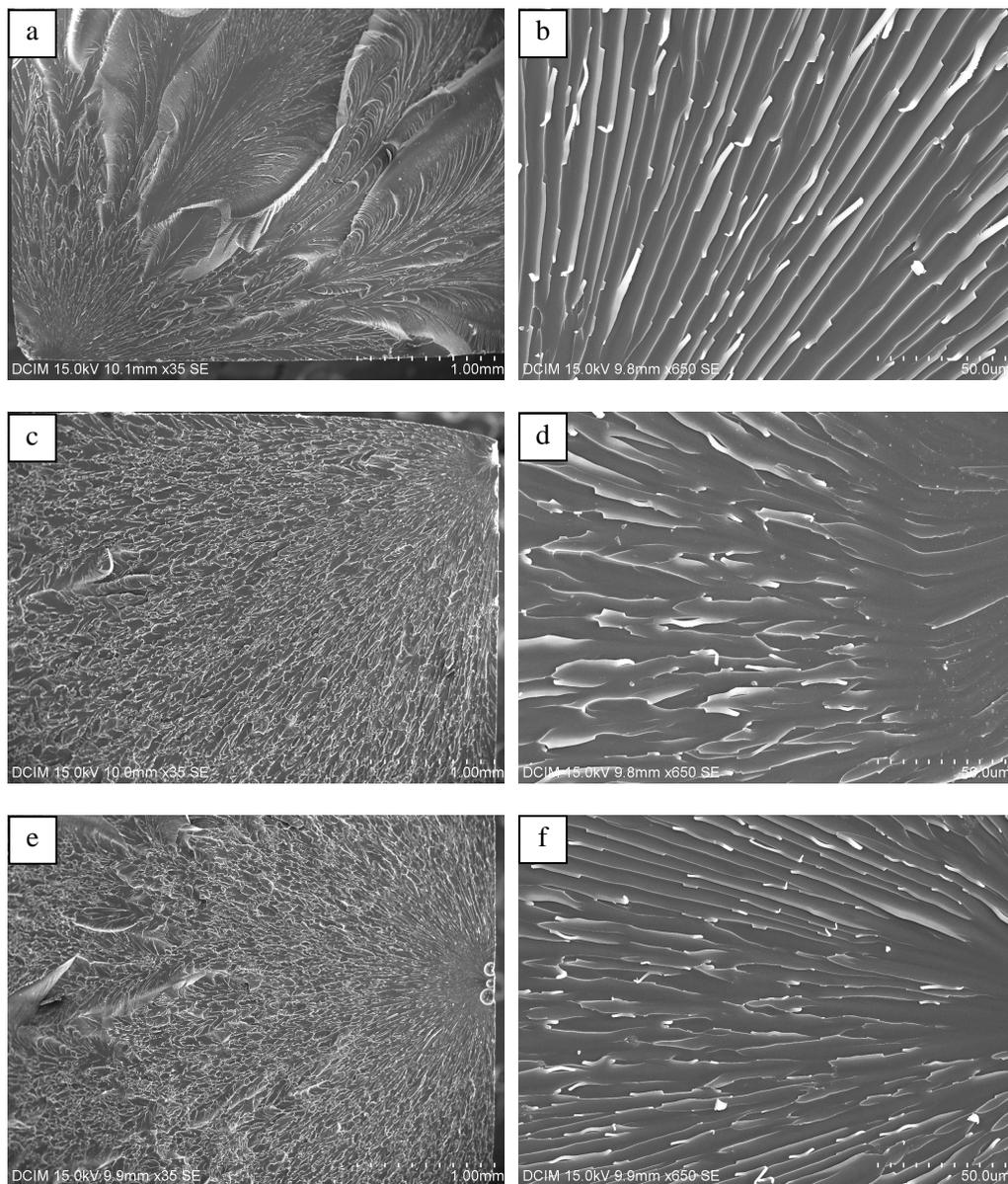


Figure IV.53. SEM micrographs of the initiation and propagation zones of the fracture surfaces of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f) after ageing for 60 days.

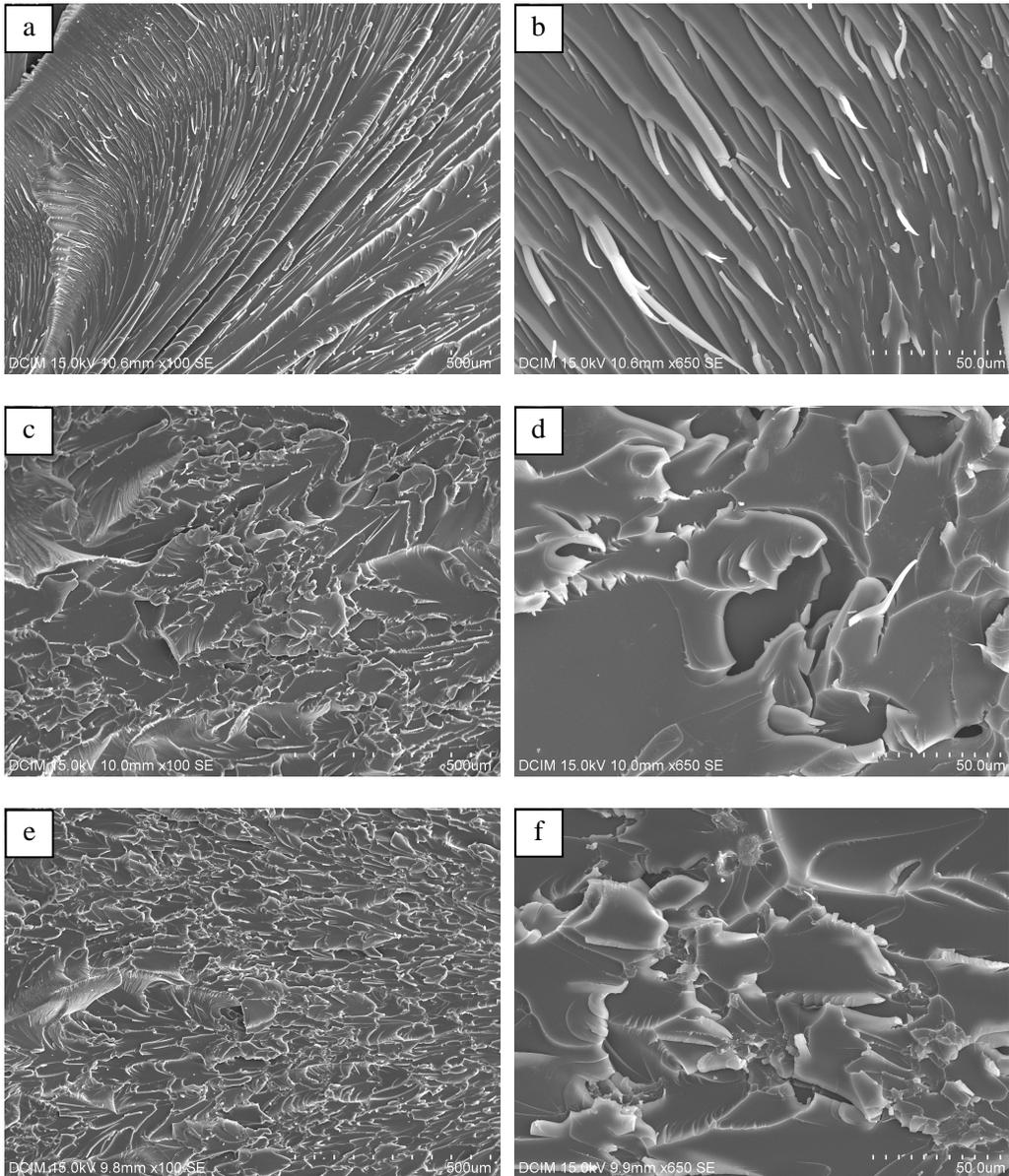


Figure IV.54. SEM micrographs of the catastrophic failure zone of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f) after ageing for 60 days.

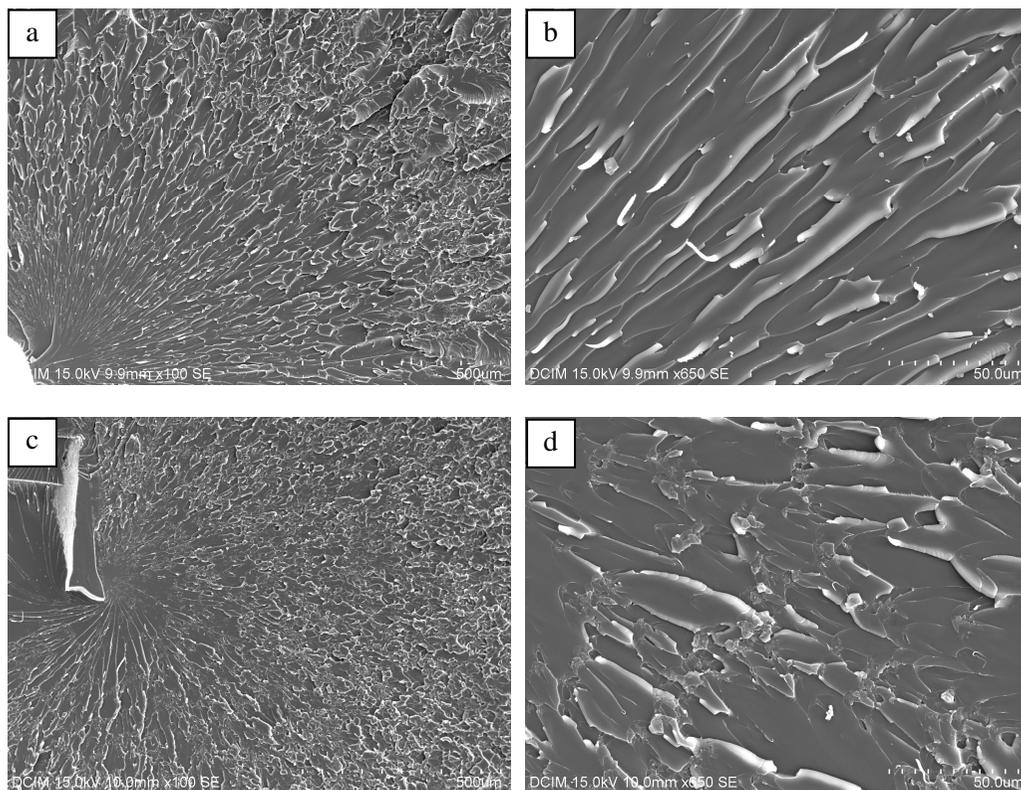


Figure IV.55. SEM micrographs of the initiation and propagation zone of the fracture surfaces of epoxy resin with 0.5 wt.% CNF: (a, b) before ageing, (c, d) after ageing for 60 days.

IV.4 UNIONES ADHESIVAS

IV.4.1 Mojabilidad

A partir de la energía superficial de los sustratos con diferentes tratamientos se han obtenido las envolventes de mojabilidad de cada una de las superficies estudiadas (figura IV.56.). El ángulo de contacto de los adhesivos sobre los sustratos ha permitido obtener la tensión superficial en función de la composición del adhesivo. Los diferentes nanorreforzados añadidos al DGEBA no provocan cambios significativos en esta propiedad, cuyo valor varía entre 37 y 43 mJ/m^2 . Este valor es similar a los encontrados en la bibliografía para diferentes resinas epoxi, incluyendo adhesivos comerciales [Boerio 2006, Fu 2010, Petrie 2006].

Representando la tensión superficial en las envolventes de mojabilidad se puede estimar cuál es el tratamiento superficial más apropiado desde el punto de vista de la mojabilidad. Un líquido moja completamente un sólido cuando su tensión superficial se sitúa dentro de la envolvente de mojabilidad del sólido. Como se puede ver en la figura IV.56, ninguno de los adhesivos cumple esta condición.

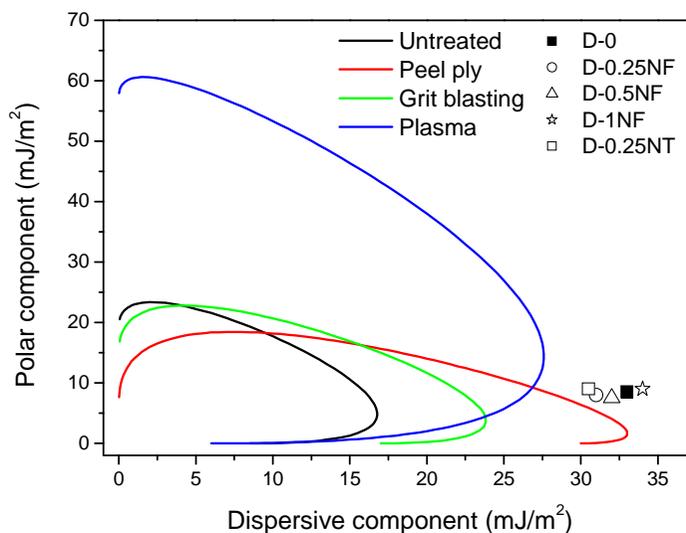


Figure IV.56. Wetting envelopes of the substrates and surface tension of the adhesives.

El tratamiento superficial con *peel ply* parece que es el que más favorece el mojado del material compuesto por los distintos adhesivos, seguido del plasma. La envolvente de la superficie sin tratar es la que abarca una menor superficie, lo que indica que es la menos favorable desde el punto de vista de la mojabilidad. Como ya se había comentado, el tratamiento con plasma genera una superficie altamente polar. Esto hace que los líquidos con un fuerte carácter polar puedan mojar perfectamente esta superficie. La principal componente de la tensión superficial de los adhesivos epoxi utilizados, sin embargo, es la dispersiva.

Analizando la figura IV.56, también se puede comprobar que la mojabilidad no sólo depende de la energía superficial del sustrato y la tensión superficial del líquido, sino de cómo se distribuyen las componentes polar y dispersiva de ambas propiedades.

En la tabla IV.25, se muestran los ángulos de contacto de los adhesivos utilizados sobre los sustratos con diferentes tratamientos superficiales. Como ya se podía intuir analizando las envolventes de mojabilidad, la superficie sin tratar presenta los valores más elevados de ángulo de contacto de los adhesivos, mientras que la superficie que más favorece la mojabilidad es la que ha sido tratada mediante *peel ply*.

Table IV.25. Contact angle of neat and modified epoxy adhesives on carbon fibre/epoxy laminates as a function of the surface treatment.

Adhesive	Contact angle (°)			
	Untreated	Peel ply	Grit blasting	Plasma
0 %	49.3 ± 1.9	34.1 ± 2.7	41.0 ± 0.6	42.6 ± 0.8
0.25 % CNF	40.7 ± 0.2	32.1 ± 3.1	28.2 ± 0.9	35.3 ± 0.4
0.5 % CNF	38.5 ± 1.7	39.6 ± 1.8	31.2 ± 1.9	41.1 ± 1.8
1.0 % CNF	42.3 ± 1.0	36.7 ± 2.9	41.6 ± 0.9	42.3 ± 2.8
0.25 % CNT	49.5 ± 3.0	38.8 ± 3.9	31.8 ± 4.1	38.0 ± 3.2

En general, la adición de nanofibras y nanotubos provoca una pequeña disminución del ángulo de contacto. Esto podría deberse a la escala nanométrica de estas partículas y la elevada compatibilidad química entre los sustratos epoxi/fibra de carbono y los adhesivos modificados con partículas de carbono. Sin embargo, elevados contenidos de nanofibras aumentan el ángulo de contacto, en algún caso por encima de los valores del adhesivo sin reforzar. Esto podría asociarse a la peor dispersión de los nanorrefuerzos y los aglomerados que se forman y al incremento de viscosidad. El adhesivo con 0,25 % CNT presenta mayor ángulo de contacto que el adhesivo con el mismo contenido de nanofibras. La figura IV.57 muestra dos ejemplos de las gotas utilizadas para medir los ángulos de contacto.

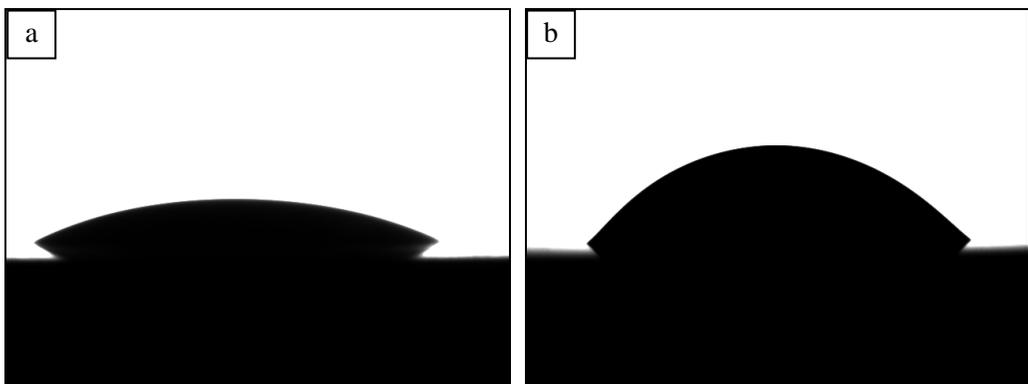


Figure IV.57. Contact angle of (a) a drop of D-0.25NF on a grit blasted laminate surface and (b) a drop of D-0.25NT on an untreated laminate surface.

IV.4.2 Resistencia a cizalladura

La resistencia a cizalladura de las uniones adhesivas es una propiedad de gran importancia, ya que muchas de estas uniones con sustratos de material compuesto están diseñadas para soportar esfuerzos cortantes [Balkova 2002]. Las uniones adhesivas son sistemas formados por los sustratos y el adhesivo. Además, la intercara que se establece entre ambos también tiene una gran importancia en las características de la unión. En este trabajo, se utilizan únicamente sustratos de material compuesto epoxi/fibra de

carbono, pero se aplican diferentes tratamientos superficiales antes de realizar la unión, modificando las propiedades de la intercara.

Los resultados que se presentan a continuación muestran tanto la influencia de la composición del adhesivo (sin reforzar y nanorreforzado con CNF y CNT) como de la preparación superficial de los adherentes (*peel ply*, granallado y plasma).

IV.4.2.1 Tejido pelable (*peel ply*)

La figura IV.58 muestra la resistencia a cizalladura (LSS, *lap shear strength*) de las uniones adhesivas con sustratos tratados mediante *peel ply*. La adición, tanto de nanofibras como nanotubos de carbono al adhesivo epoxi, apenas modifica la resistencia de las uniones resultantes. Aunque con 0,5 % CNF y 0,25 % CNT se produce un ligero incremento, éste no es significativo teniendo en cuenta las desviaciones asociadas a los valores medios que se presentan en la gráfica.

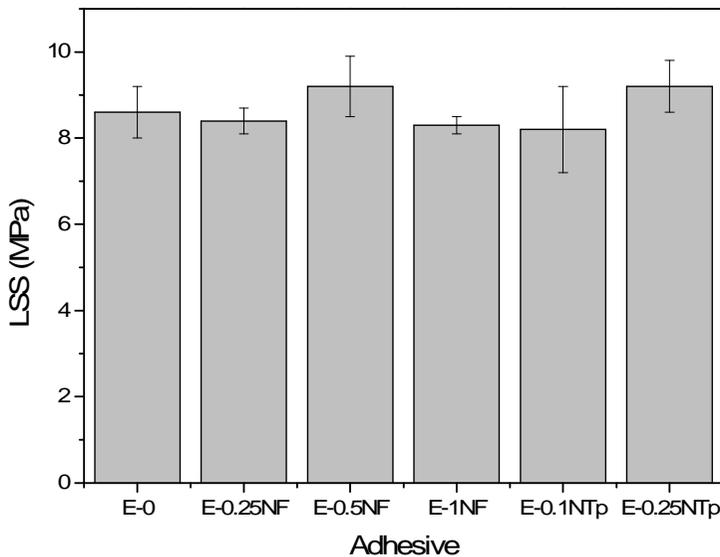


Figure IV.58. Lap shear strength of adhesive joints of peel ply treated laminates and diferent adhesives.

El fallo de todas las uniones ha sido interfacial. Sin embargo, se han encontrado pequeñas diferencias en función del adhesivo utilizado. La figura IV.59 muestra la superficie de fractura de la cara con adhesivo de estas uniones.

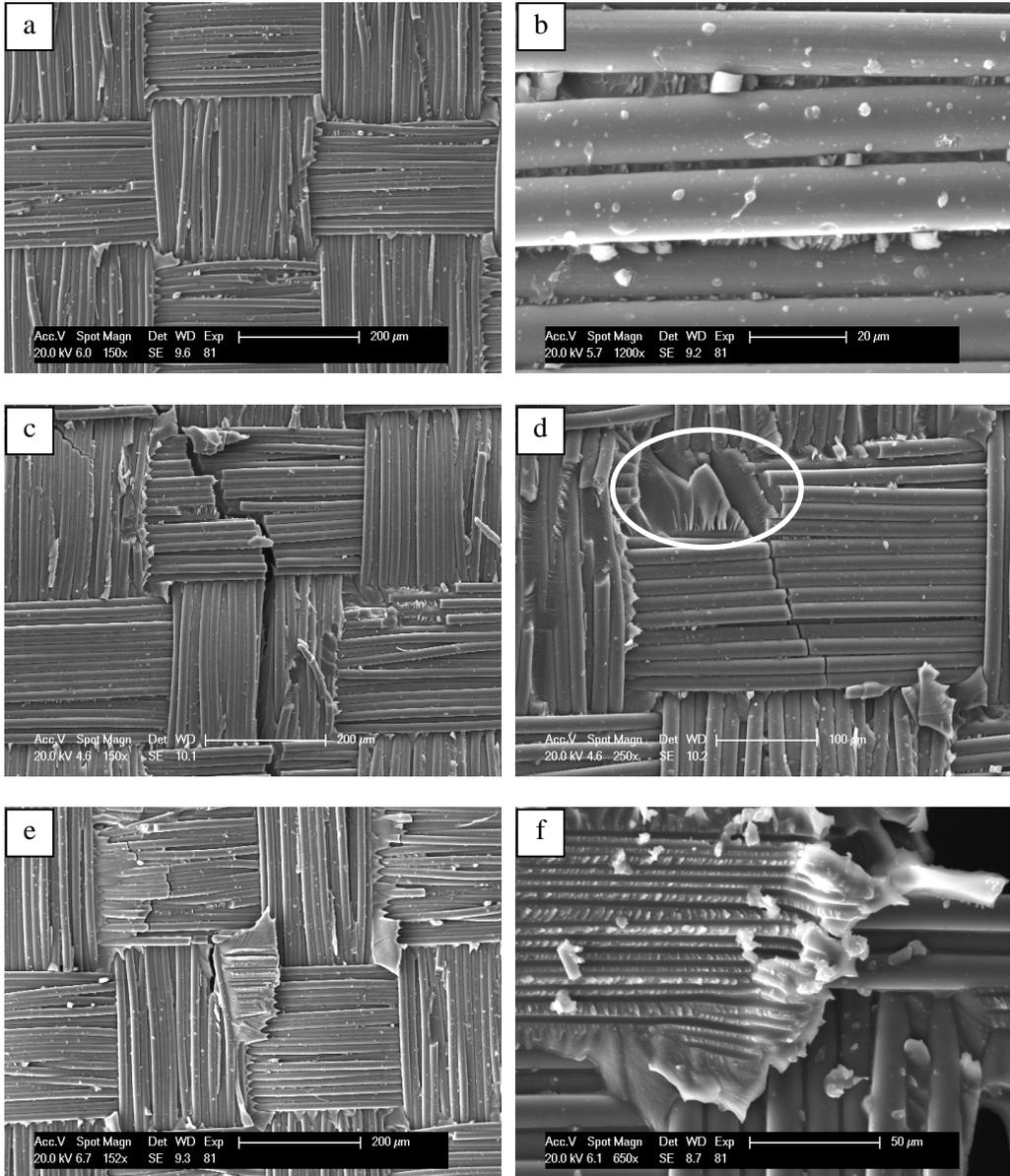


Figure IV.59. SEM micrographs of the face with adhesive of the broken joints of peel ply treated adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f).

Independientemente de la composición del adhesivo, se puede observar claramente que estas superficies reproducen perfectamente la morfología del tejido utilizado (micrografías a, c, e). A mayores aumentos, se observan pequeños trozos de resina, de 1-3 μm de tamaño, que han sido arrancados de la matriz del laminado (micrografías b).

La adición de CNF al adhesivo provoca un ligero cambio en la superficie de fractura de las uniones. Aunque el fallo sigue siendo adhesivo, se han observado grietas en el adhesivo (figura IV.59.c) e incluso algunas zonas de fallo cohesivo en el adhesivo (por ejemplo, la marcada con una elipse en la figura IV.59.d), lo que podría indicar una resistencia ligeramente superior de la unión con adhesivo reforzado con nanofibras de carbono.

En la superficie de fractura de las uniones con adhesivo reforzado con CNT también se ha observado que el modo de fallo no es totalmente adhesivo. En este caso, se han encontrado zonas en las que se ha arrancado la capa superior de resina del laminado (figuras IV.59.e y IV.59.f). Estas zonas de fallo cohesivo en el sustrato son fácilmente distinguibles gracias a las marcas de las fibras de carbono, que tienen menor diámetro que las fibras de poliéster del tejido pelable. La figura IV.60.a corresponde a una imagen a bajos aumentos en la que se puede ver que estas zonas tienen pequeño tamaño pero son relativamente numerosas. En el detalle que se muestra en la figura IV.60.b, se observa que en la resina del laminado situada entre las fibras de carbono se ha formado una característica típica de la fractura en modo II de polímeros frágiles, que se conocen como *shear cusps*, y se explicarán con más detalle en las uniones con sustratos granallados.

La figura IV.61 corresponde a la parte de la unión sin adhesivo. La micrografía IV.61.a presenta un aspecto muy similar al del laminado antes de realizar la unión. A mayores aumentos (micrografía IV.61.b), se puede observar que se ha producido la rotura de algunas crestas de resina del sustrato que se habían formado al fluir ésta entre las fibras del tejido pelable durante el curado. Esto se ha observado tanto en el adhesivo sin reforzar, al que corresponden las imágenes, como en los adhesivos nanorreforzados. En la micrografía IV.61.c, se pueden observar pequeños agujeros en la resina, que

corresponden a pequeños trozos que han sido transferidos a la otra parte de la unión (figura IV.59.b).

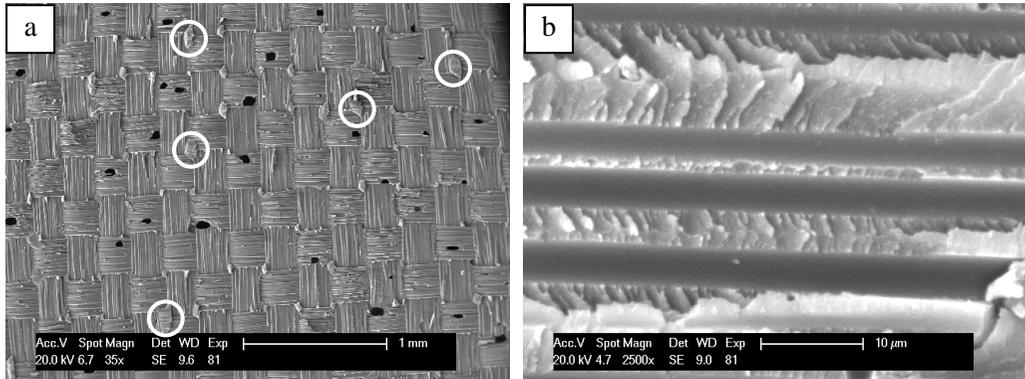


Figure IV.60. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with peel ply treated adherends and adhesive with CNT.

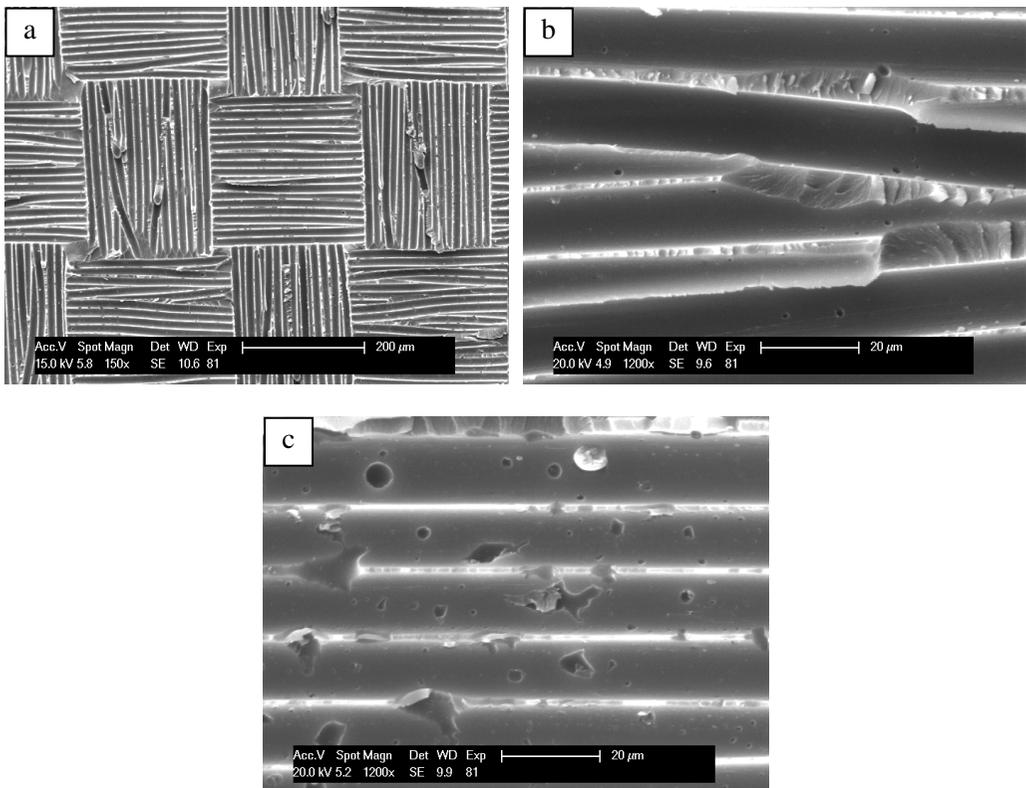


Figure IV.61. SEM micrographs of the face without adhesive of the broken joints with peel ply treated adherends.

La figura IV.62 muestra la sección transversal de la parte de una de estas uniones en la que ha quedado todo el adhesivo. En la parte de debajo de las micrografías está situado el laminado, en el que se distingue la sección transversal de las fibras de carbono. En la parte superior del sustrato se observa una capa de resina, que ha penetrado entre las fibras del tejido pelable durante el curado, reproduciendo el negativo de su morfología. A continuación se encuentra el adhesivo, que ha mojado perfectamente la superficie de los sustratos. A elevados aumentos (figura IV.62.b) se distingue la intercara entre el adhesivo y la matriz epoxi del laminado. El contacto entre estos componentes de la unión es bueno. El despegue que se observa en la micrografía probablemente se ha producido durante la preparación de esta muestra para su caracterización en SEM, mediante embutición y pulido.

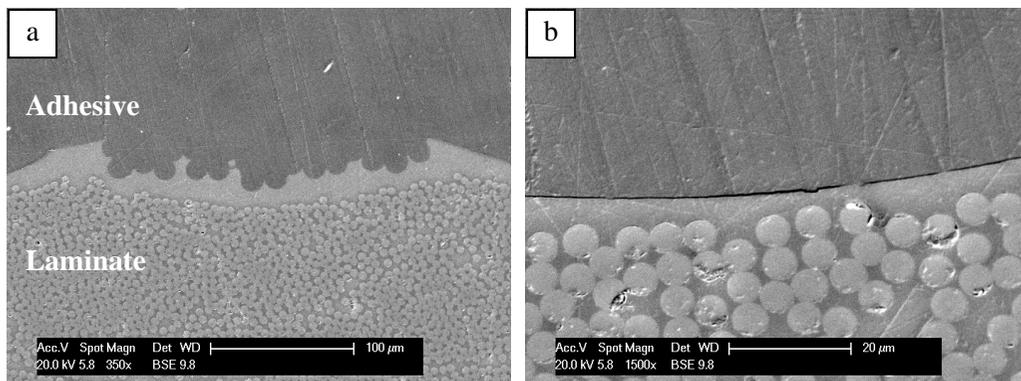


Figure IV.62. SEM micrographs of the cross section of a tested joint with peel ply treated adherends.

IV.4.2.2 Granallado

El tratamiento de granallado da lugar a una resistencia a cizalladura de las uniones adhesivas mayor que la obtenida con *peel ply*. Sin embargo, la adición tanto de nanofibras como de nanotubos de carbono al adhesivo apenas modifica el valor de esta propiedad, manteniéndose prácticamente constante (tabla IV.26).

Table IV.26. Lap shear strength of adhesive joints of grit blasted adherends.

	LSS (MPa)
E-0	11.9 ± 0.8
E-0.25NF	12.8 ± 0.5
E-0.5NF	10.9 ± 0.3
E-1NF	11.6 ± 0.4
E-0.25NTp	12.1 ± 1.0

Como se puede observar en la figura IV.63, las superficies de fractura tienen un aspecto completamente distinto al que presentan las uniones de adherentes tratados con *peel ply*. En las uniones con adhesivo sin reforzar, el modo de fallo es mixto adhesivo/cohesivo en el sustrato, como se puede observar en la figura IV.63.a. Las zonas relativamente lisas corresponden a la superficie del adhesivo, lo que indica que en estas zonas la unión ha fallado por la intercara (modo adhesivo). El fallo cohesivo se ha producido en las primeras capas del laminado, a través de la intercara matriz/refuerzo. Este modo de fallo se denomina “desgarro ligero de fibra” (LFT, *light-fiber-tear failure*), según la clasificación de modos de fallo en uniones de polímeros reforzados con fibra descrita en la norma ASTM D5573 [ASTM D5573-99]. Consiste en que el fallo se produce en el laminado, cerca de la superficie, y está caracterizado por una capa delgada de matriz visible sobre el adhesivo, con pocas o ninguna fibra transferida del sustrato al adhesivo. Es decir, es el fallo del sustrato por delaminación en la primera lámina. La figura IV.63.b muestra un detalle en la que se ha producido este tipo de fallo. En ella, se observan las marcas verticales producidas por la fibra de carbono del sustrato. En la resina que se encontraba entre ellas se puede apreciar una característica típica de la fractura de polímeros frágiles sometidos a tensión en modo II, que se denomina *shear cusp* [Gilchrist 1995, Greenhalgh 2009]. La formación de *shear cusps* (marcadas con flechas en la micrografía), que se orientan en perpendicular a las fibras, es la principal contribución a la tenacidad en modo II y modo mixto durante la fractura de materiales compuestos de matriz termoestable [Greenhalgh 2009] y se

produce por la coalescencia de microgrietas que se forman de forma frágil en la región interlaminar, por delante del frente de grieta [Gilchrist 1995].

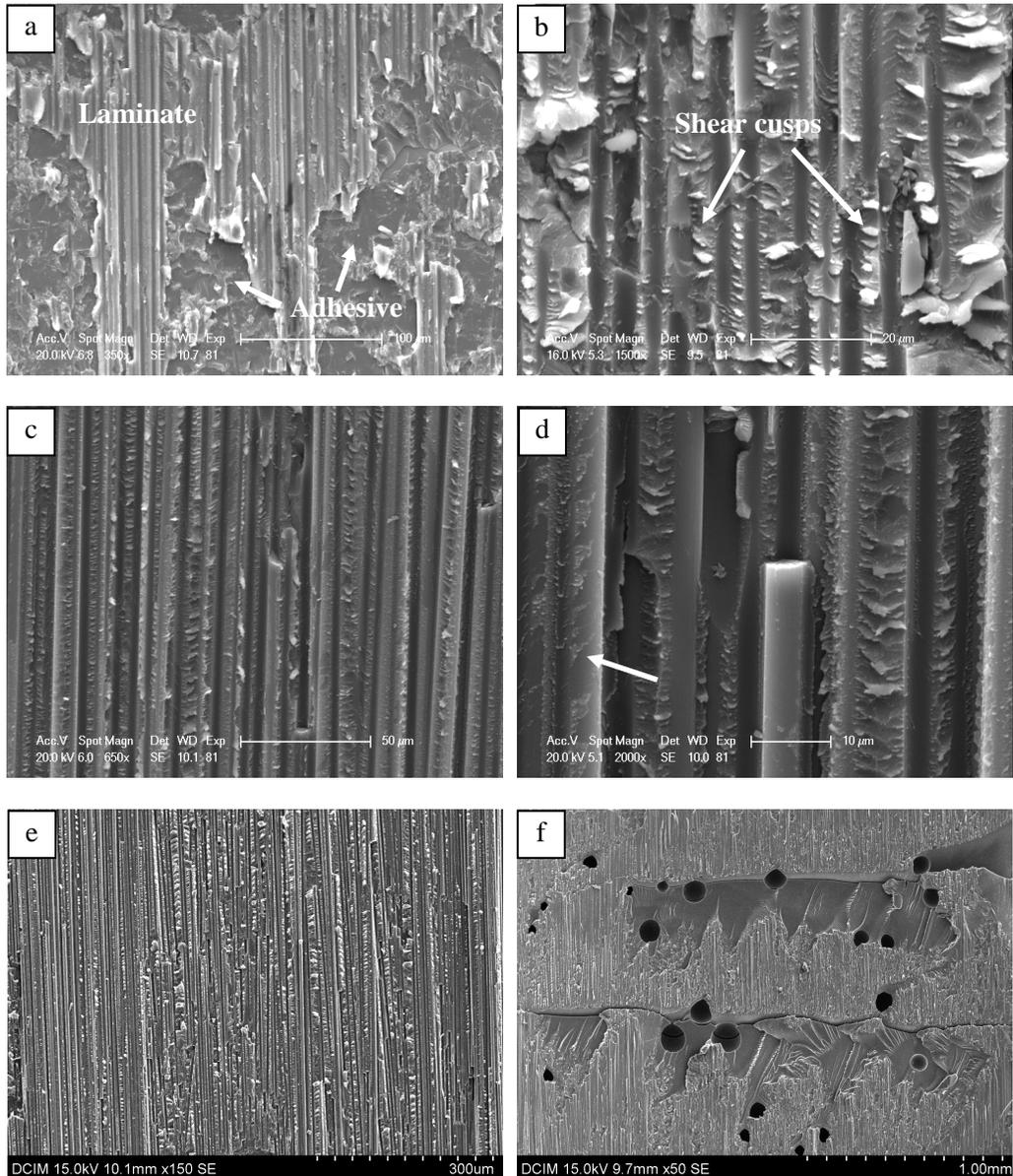


Figure IV.63. SEM micrographs of the face with adhesive of the broken joints of grit blasted adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f).

En la parte de la unión que ha quedado sin adhesivo (figuras IV.64.a y b) se pueden distinguir las fibras del carbono del sustrato, que están parcialmente recubiertas de resina correspondiente a la matriz del laminado. La forma que ha adoptado la resina entre fibras en esta parte de la unión es similar a las *shear cusps*, pero mientras que éstas son afiladas y suelen formar un ángulo próximo a 45° con el plano de fractura, las formaciones que se observan en la figura IV.64.b parecen más redondeadas y son perpendiculares al plano de fractura. Esto indica que en lugar de *shear cusps* podrían ser *matrix "rollers"*, que son cilindros de matriz orientados en perpendicular a la dirección de las fibras. Aunque se cree que se forman por un mecanismo diferente que las *shear cusps*, también están asociados a la fractura en modo II [Ashcroft 2001].

En las uniones con adhesivo reforzado con CNF no se ha observado ninguna zona de fallo interfacial, sino que el fallo se ha producido íntegramente por delaminación a través de las primeras capas del laminado (figuras IV.63.c y d). En la superficie de fractura de la parte de la unión con adhesivo predomina la matriz del laminado, aunque también se ha transferido alguna fibra de carbono. La parte de la unión que ha quedado sin adhesivo está formada principalmente por fibras de carbono (figuras IV.64.c y d). Se han encontrado algunas fibras rotas, pero es difícil determinar si esta rotura se ha producido durante el ensayo de la unión o el tratamiento de granallado. En la resina que se encuentra entre las fibras se han formado *shear cusps*, que se han observado en ambas partes de la unión. Además, también se han encontrado restos de resina sobre algunas fibras, como se indica con una flecha en la figura IV.63.d.

El cambio en el modo de fallo en estas uniones podría indicar que la presencia de nanofibras de carbono en el adhesivo mejora la resistencia en la intercara de la unión. Al utilizar adhesivo sin reforzar, la resistencia de la intercara adhesivo/sustrato es similar a la resistencia a la delaminación del sustrato, dando lugar al modo de fallo mixto que se ha observado. Sin embargo, al añadir CNFs al adhesivo, la fractura se ha propagado íntegramente a través del laminado. Puesto que se han utilizado los mismos sustratos en ambas uniones, se espera que las propiedades del laminado sean las mismas, lo que justifica que no se haya obtenido ninguna mejora en la resistencia a cizalladura de las uniones.

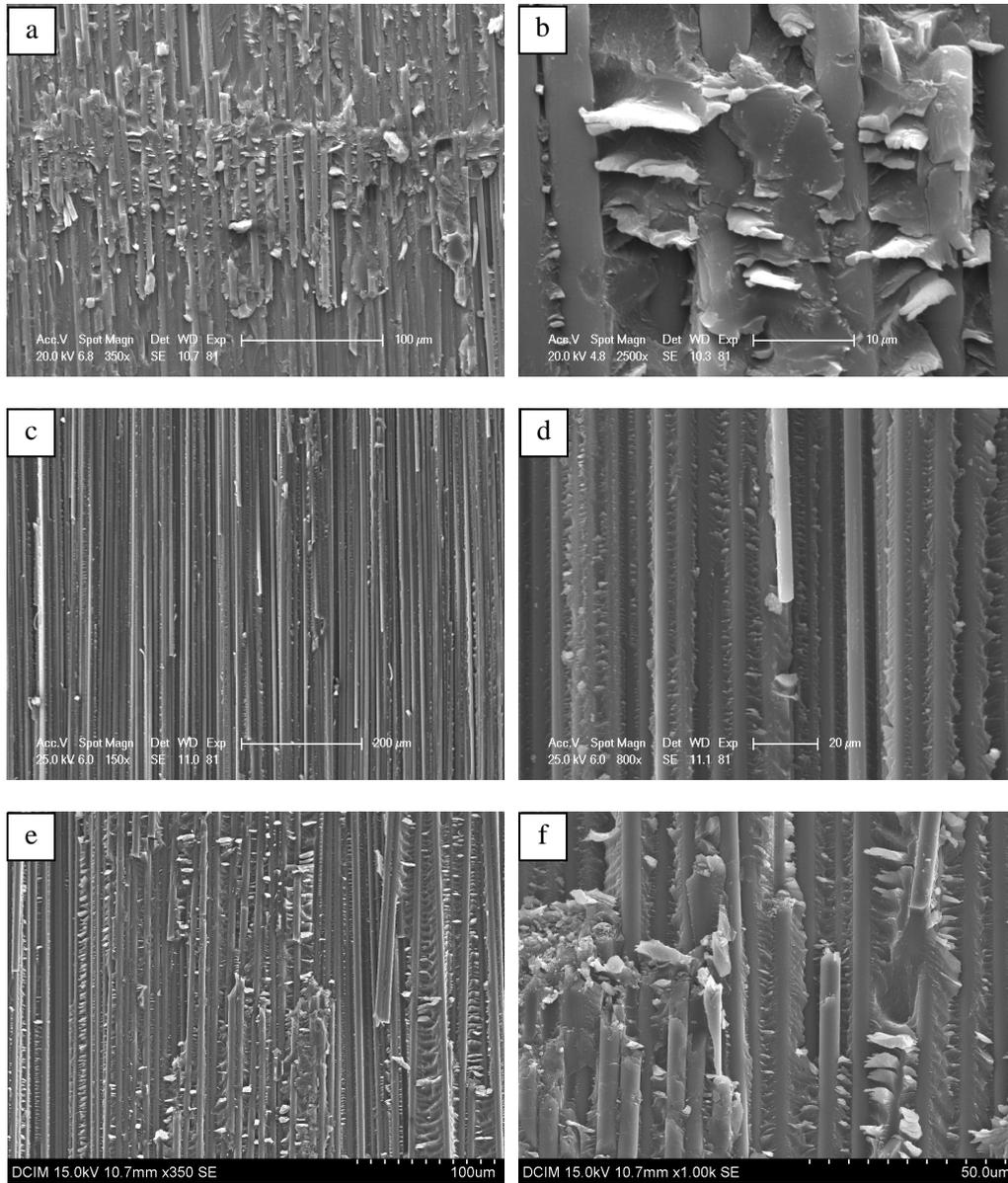


Figure IV.64. SEM micrographs of the face without adhesive of the broken joints of grit blasted adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f).

Las uniones realizadas con adhesivo reforzado con nanotubos de carbono han fallado de forma cohesiva en el sustrato principalmente (delaminación), como se puede ver en la micrografía IV.63.e. En algunas zonas de la unión, se ha producido fallo

cohesivo en el adhesivo, asociado a zonas de elevada porosidad del mismo (IV.63.f). Dentro de estas zonas de fractura del adhesivo, a elevados aumentos se pueden distinguir nanotubos de carbono (figura IV.65). Se comprueba que su dispersión es bastante buena, aunque no ocurre lo mismo con la distribución, ya que se han encontrado zonas en las que no se ha podido detectar ningún nanotubo. En la resina del laminado entre fibras de carbono se han formado *shear cusps*, que se han podido observar en ambas partes de la unión.

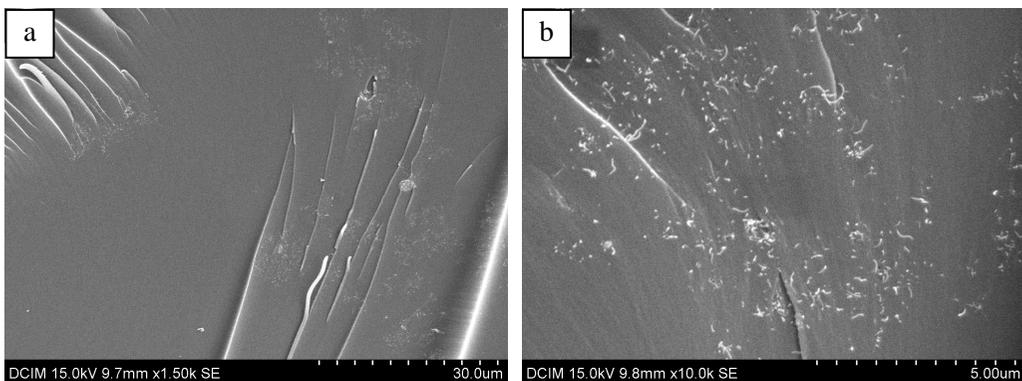


Figure IV.65. Detail of the cohesive failure of the adhesive E-0.25NTp in a joint of grit blasted adherends.

IV.4.2.3 Plasma

La resistencia a cizalladura de las uniones adhesivas cuyos adherentes han sido tratados mediante plasma atmosférico presenta los valores más elevados, comparado con los tratamientos superficiales de granallado y *peel ply* (tabla IV.27). La modificación del adhesivo DGEBA/DDM con CNF o CNT reduce ligeramente la resistencia de las uniones. La caída de LSS en el adhesivo con nanotubos puede deberse a que durante el tratamiento de los sustratos utilizados para estas uniones se cometió un error y la distancia entre la boquilla y la superficie era de 4 mm, en lugar de 7 mm, que es la distancia óptima. Aunque no se observó ningún cambio en estas superficies, es

probable que se haya producido cierta degradación y que las características superficiales sean peores que al aplicar el plasma utilizando los parámetros óptimos.

Table IV.27. Lap shear strength of adhesive joints of plasma treated adherends.

	LSS (MPa)
E-0	14.6 ± 1.3
E-0.25NF	12.7 ± 1.4
E-0.5NF	13.5 ± 1.5
E-1NF	12.2 ± 1.4
E-0.25NTp	12.2 ± 1.5

Las superficies de fractura de estas uniones son similares a las obtenidas cuando el tratamiento de los laminados se realizó mediante granallado. Independientemente de la composición del adhesivo, el fallo de la unión se ha propagado principalmente por la intercara fibra/matriz del sustrato y la resina entre fibras, clasificándose como delaminación.

Las micrografías de la figura IV.66 corresponden a las uniones adhesivas con adhesivo sin reforzar. En la parte de la unión en la que ha quedado el adhesivo (micrografías a y b) se observan las marcas de fibra de carbono sobre la matriz del sustrato que ha sido arrancada. Como se comentará más adelante, las *shear cusps* son más abundantes y están mejor definidas que en las uniones de sustratos granallados. En la cara sin adhesivo (micrografías c y d), se puede observar que la propagación de grieta a través de la intercara fibra/matriz se ha producido de forma limpia, sin que queden restos de resina sobre las fibras (micrografía d).

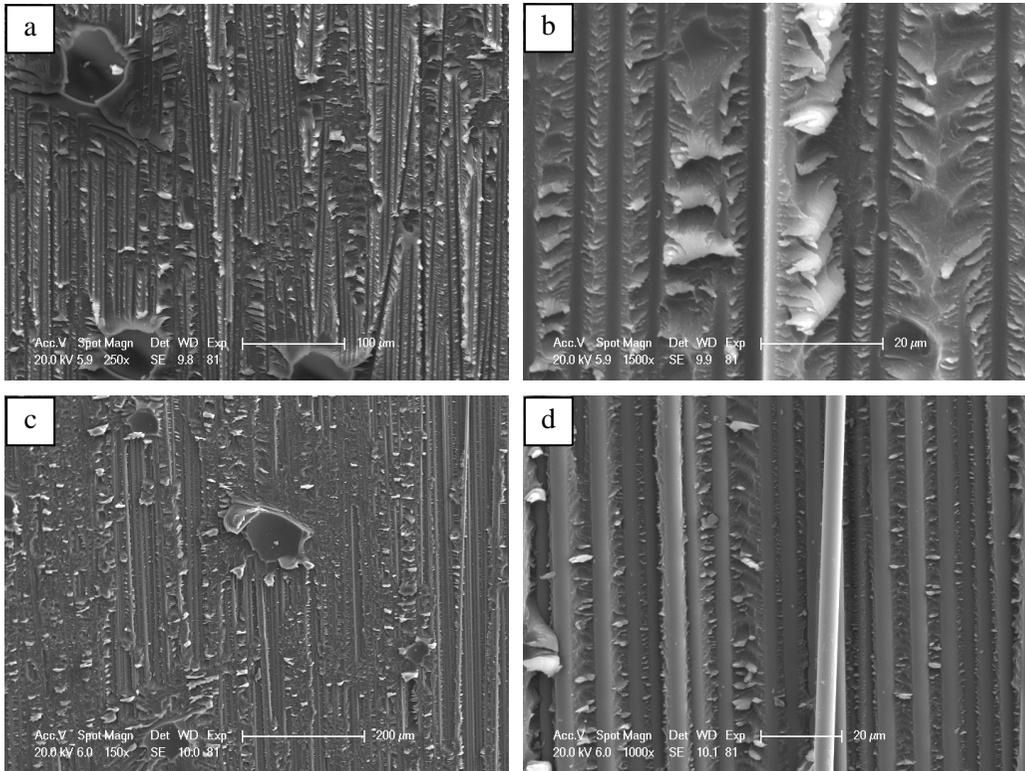


Figure IV.66. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with plasma treated adherents and adhesive E-0: (a, b) face with adhesive, (c, d) face without adhesive.

El modo de fallo de las uniones con adhesivo reforzado con nanofibras es mixto adhesivo/delaminación (figura IV.67.a). En las zonas de delaminación se observan a su vez dos comportamientos diferentes: 1) propagación de grieta a través de una lámina del sustrato, generando *shear cusps* en la resina y separación relativamente limpia en la intercara fibra/matriz (figura IV.67.b), 2) propagación de grieta a través de distintas capas (figura IV.67.c). En la micrografía IV.67.b, se distinguen las marcas dejadas por las fibras de carbono. A altos aumentos (micrografía IV.67.d), es posible observar unas estriaciones paralelas el eje de la fibra, que son características del proceso de fabricación de fibra de carbono a partir del precursor de poliacrilonitrilo (PAN) y se transfirieron a la matriz durante el ensayo de la unión.

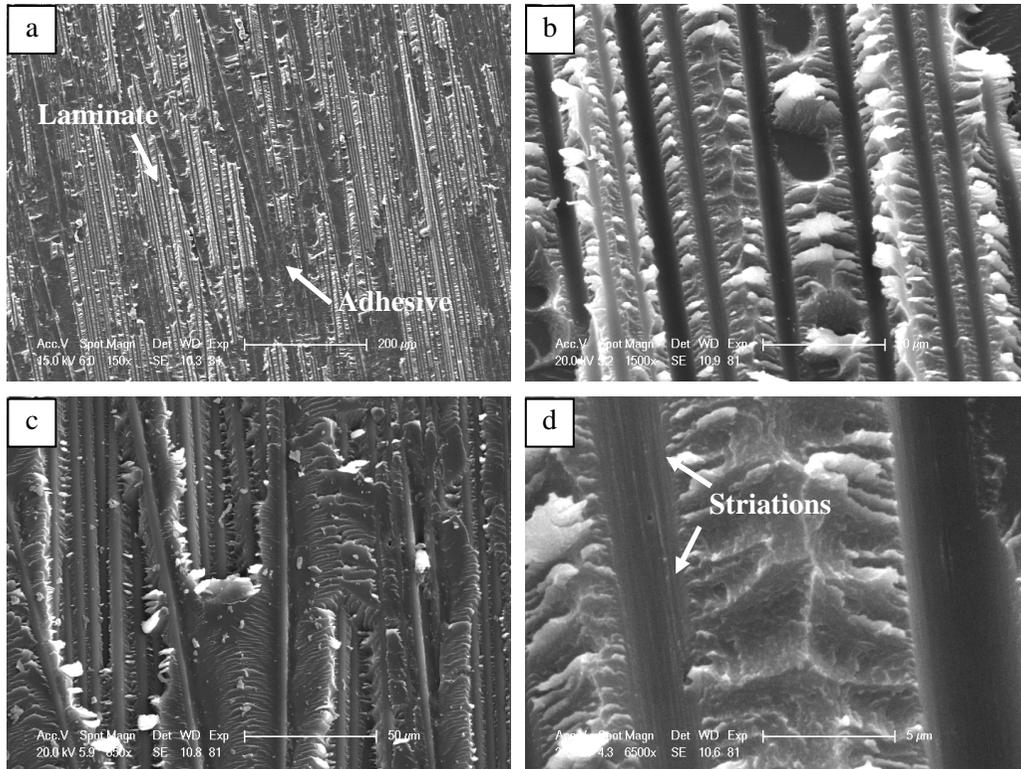


Figure IV.67. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with plasma treated adherents and adhesive E-0.5NF: (a, b, c) face with adhesive, (d) face without adhesive.

En la zona de fallo adhesivo, a altos aumentos es posible observar algunas nanofibras de carbono en el adhesivo, señaladas con flechas en la micrografía IV.68.a, y huecos de un tamaño del orden del diámetro de las CNF, señalados con flechas en la micrografía IV.68.b, que indican la participación de estos nanorrefuerzos en mecanismos de arrancamiento o *pull-out*.

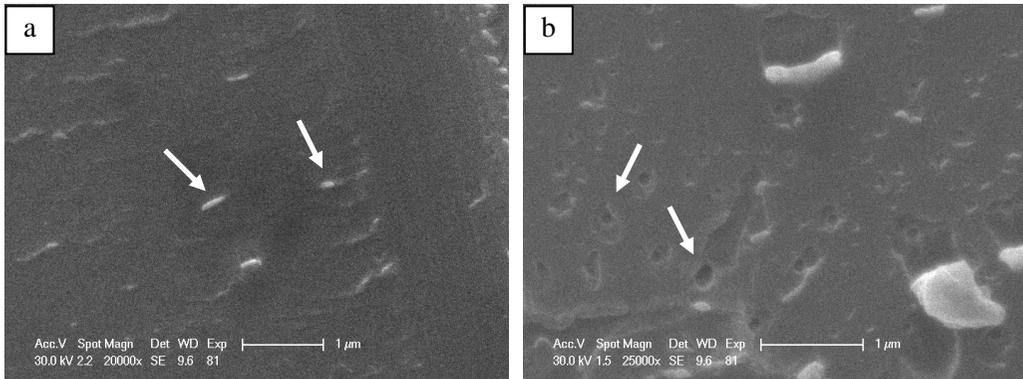


Figure IV.68. SEM micrographs of the fracture surface of joints with plasma treated adherends and adhesive with 0.5 % CNF: zone with adhesive failure.

El fallo de las uniones con adherentes tratados con plasma ha sido principalmente cohesivo en el laminado (delaminación) (figura IV.69.a). Las *shear cusps* que se han formado (figura IV.69.b) están muy bien definidas y se encuentran en toda la superficie de fractura de la matriz del laminado. Es interesante destacar que, comparando las uniones tratadas con plasma, al añadir nanorrefuerzos al adhesivo las *shear cusps* están más desarrolladas y mejor definidas que al utilizar adhesivo sin reforzar. Además, estas diferencias son más notables cuando se compara con las uniones cuyos sustratos han sido granallados. En este último caso, las *shear cusps* no se han formado en todas las zonas de resina entre fibras de carbono y, además, en general no están tan bien definidas.

En algunas zonas, se ha producido fallo cohesivo en el adhesivo, asociado a la presencia de poros en el mismo (figura IV.69.c). En la superficie de fractura del adhesivo nanorreforzado se pueden observar nanotubos de carbono que, al igual que ocurría en las uniones con el mismo adhesivo y tratamiento superficial mediante granallado, se encuentran bien dispersos pero mal distribuidos (figura IV.69.d).

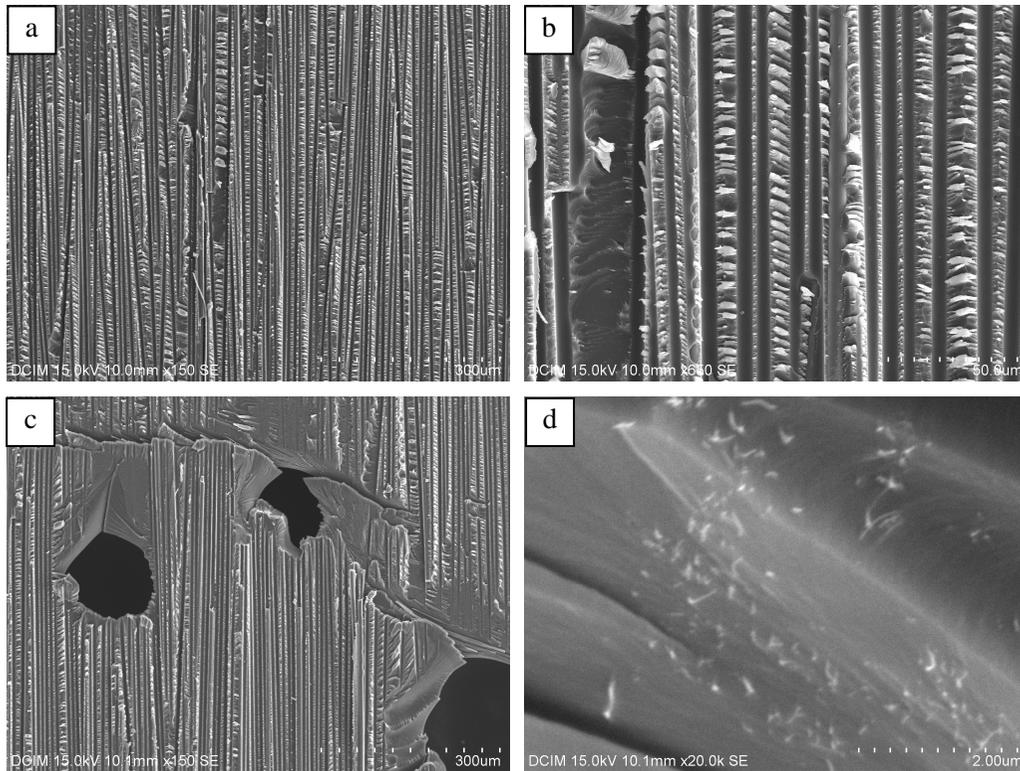


Figure IV.69. SEM micrographs of the fracture surface of joints of plasma treated adherends and adhesive E-0.25NTp (face with adhesive).

IV.4.3 Energía de fractura

Cada uno de los ensayos DCB ha generado una curva carga-desplazamiento que, junto con los valores de longitud de grieta tomados en determinados instantes del ensayo, permite calcular la energía de fractura crítica en modo I de la correspondiente probeta. El primer dato que se puede obtener de las curvas carga-desplazamiento es el modo de crecimiento de grieta, que puede ser continuo o a saltos (*stick-slip*). En la figura IV.70, se pueden observar ejemplos de cada uno de estos comportamientos. En el primer caso, se han calculado los valores de G_{IC} cada 5 mm de propagación de grieta, entre 5 y 65 mm. Cuando el crecimiento se produce de forma discontinua, se ha obtenido la energía de fractura en los puntos de detención de grieta, en el mismo intervalo de propagación. El cálculo de G_{IC} en función de la longitud de grieta se realiza

utilizando la teoría de la viga corregida (CBT) y el método experimental de la flexibilidad (ECM). Esto permite obtener la curva R de cada probeta. En cambio, el método del área proporciona un único valor de G_{IC} para toda la longitud de grieta ensayada.

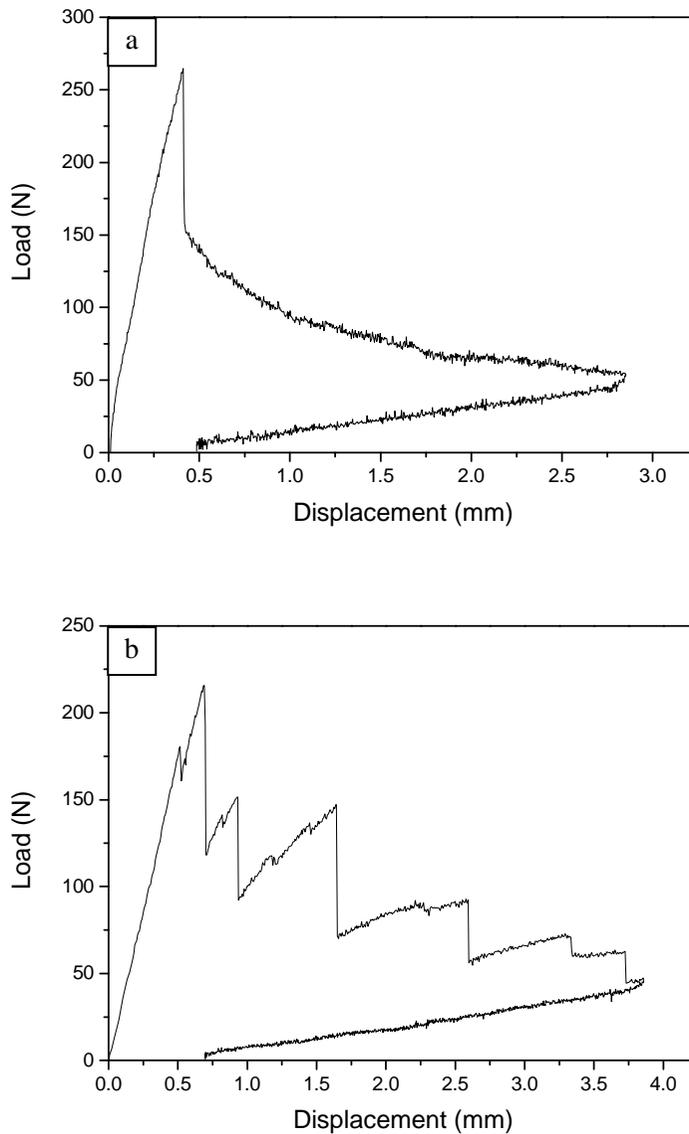


Figure IV.70. Load-displacement curves obtained in DCB tests: (a) the crack progresses continuously, (b) unstable “stick-slip” crack growth behaviour.

IV.4.3.1 Tejido pelable (*peel ply*)

La figura IV.71 muestra una curva R de cada uno de los adhesivos utilizados obtenida utilizando el método CBT. En las uniones con adhesivos E-0 y E-0.5NF, las grietas han progresado de forma continua, y los valores de G_{IC} no cambian significativamente con la longitud de grieta. Sin embargo, la adición de nanotubos al adhesivo epoxi ha provocado un cambio en el comportamiento del crecimiento de grieta, que pasa a ser inestable. Esto ha dado lugar a una mayor variación de los valores de G_{IC} para cada longitud de grieta evaluada.

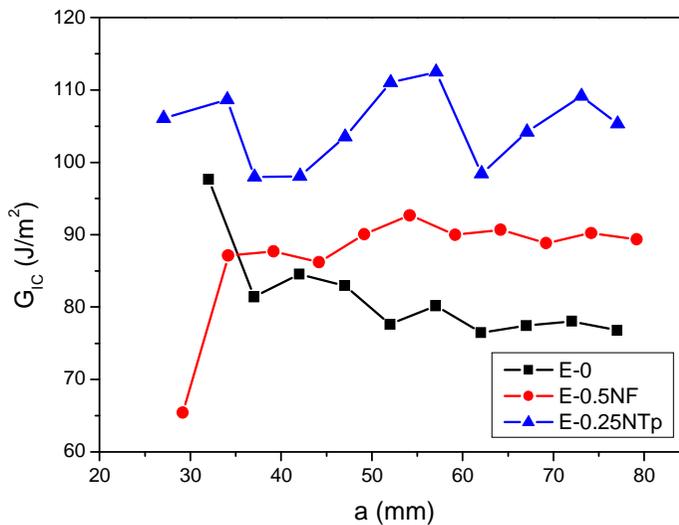


Figure IV.71. R-curves of adhesive joints with peel ply treated laminates.

Los valores medios y la desviación estándar que se muestran en la figura IV.72 se han calculado utilizando el valor de G_{IC} de cada probeta (método del área) o el valor medio de cada probeta (métodos CBT y ECM). Lo primero que se puede observar es que los valores medios de cada adhesivo son muy similares, independientemente del método utilizado. La mayor variación se obtiene en el adhesivo reforzado con nanotubos, siendo el valor de G_{IC} obtenido con el método del área mayor que con los

otros dos métodos. Esto se debe que el método del área no es apropiado cuando el crecimiento de grieta se produce de forma discontinua [Blackman 2003].

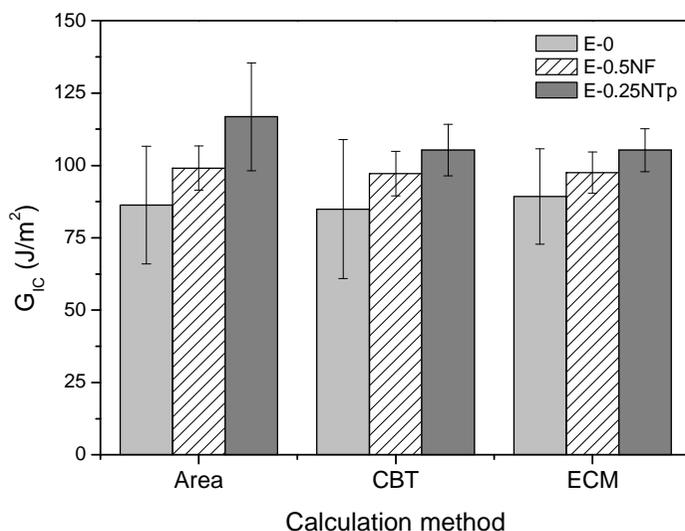


Figure IV.72. Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of peel ply treated laminates.

Aunque la desviación es bastante elevada en algunos casos, los valores medios de G_{IC} indican que la adición de nanorrefuerzos de carbono al adhesivo epoxi aumenta la energía de fractura en modo I de las uniones DCB de laminados epoxi/fibra de carbono tratados mediante *peel ply*. En concreto, la adición de 0,5 % CNF provoca un incremento del 12 % con respecto al adhesivo sin reforzar y el aumento con 0,25 % CNT es del 21 %. Para explicar estos resultados, se analizó el modo de fallo de las uniones tanto macro como microscópicamente.

En todas las uniones con adhesivo sin reforzar y modificado con CNF, el fallo fue macroscópicamente adhesivo, como se puede observar en las figuras IV.73.a y b. Sin embargo, las uniones con adhesivo reforzado con nanotubos fallaron de modo mixto adhesivo/cohesivo en el adhesivo. Como se muestra en la figura IV.73.c, a lo largo del ensayo, la grieta ha pasado de un lado a otro de la intercara adhesivo/sustrato

propagándose a través de la capa de adhesivo. Esto podría indicar que los nanotubos de carbono mejoran la resistencia de la intercara entre el adhesivo y el sustrato, dificultando la propagación de la grieta a través de la misma y provocando el crecimiento de grieta discontinuo. Esto ha dado lugar a un incremento de la energía de fractura adhesiva en modo I. El modo de fallo resultante es principalmente adhesivo, con una proporción de fallo cohesivo en el adhesivo que oscila entre el 20 y el 50 %, dependiendo de la probeta.

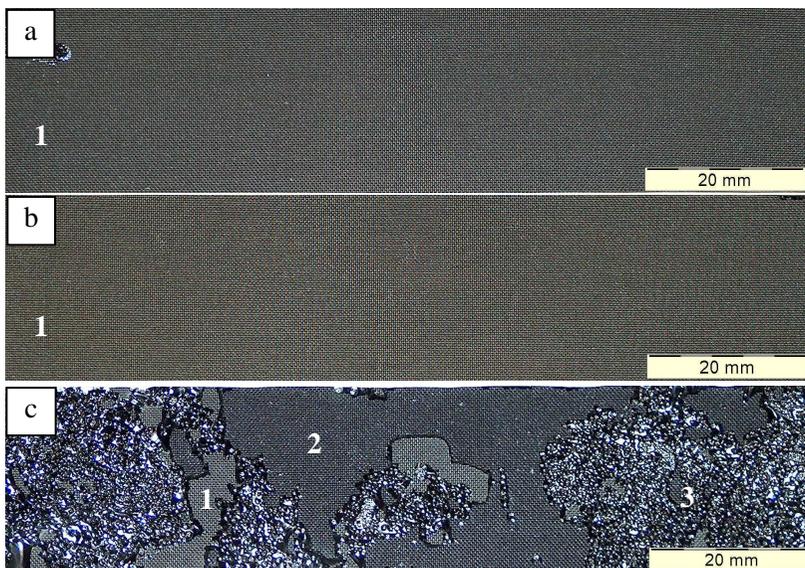


Figure IV.73. Macroscopic view of the fracture surface of the joints of peel ply treated laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c). **1** is the surface of the composite, **2** is the surface of the adhesive that was in contact with the substrate (adhesive failure) and **3** is the fracture surface of the adhesive (cohesive failure within the adhesive).

Las superficies de fractura han sido analizadas en profundidad utilizando microscopía electrónica de barrido para determinar el papel jugado por los nanorrefuerzos en el incremento de la energía de fractura adhesiva. Las micrografías que se muestran en las figuras IV.74-77 corresponden en todos los casos a la cara de la unión con adhesivo. A bajos aumentos, se observa que la superficie del adhesivo

reproduce la textura dejada por el tejido pelable, como ocurría en las uniones ensayadas a cortadura (figuras IV.74). La principal diferencia con este tipo de uniones es que se han observado signos de fibrilación. Además, en las uniones con adhesivo con nanotubos se comprueba que la fractura de la capa de adhesivo ha dado lugar a un modo de fallo mixto (micrografía IV.74.b).

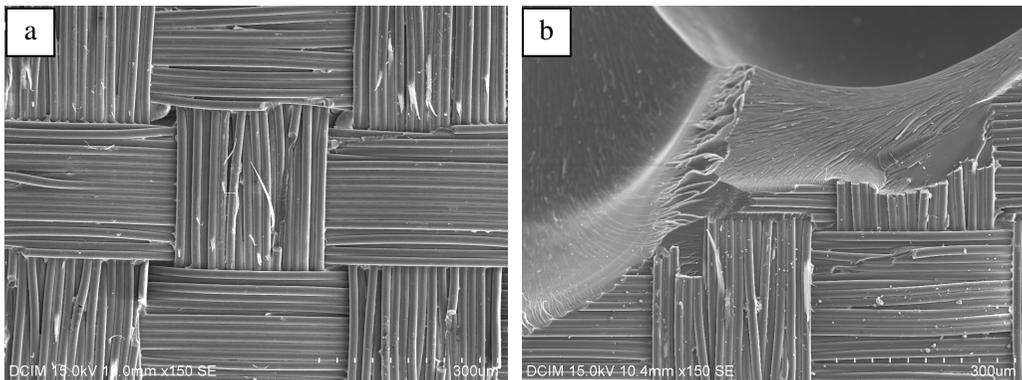


Figure IV.74. SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates: (a) E-0, (b) E-0.25NTp.

A mayores aumentos, se observa que la superficie del adhesivo sin reforzar es más lisa, con ausencia prácticamente total de fibrilación, lo que indica un consumo energético muy bajo durante la propagación de grieta (figura IV.75). La adición de nanorrefuerzos al adhesivo ha provocado un aumento de la participación de microfibrilación. Este mecanismo está favorecido por la presencia de nanofibras y nanotubos, marcados con flechas en las figuras IV.76.c y IV.77.c-d, respectivamente. Este mecanismo de aumento de tenacidad explica los valores de G_{IC} ligeramente superiores del adhesivo con nanofibras con respecto al adhesivo sin reforzar. La adición de nanotubos al adhesivo también provoca un aumento aún mayor de la energía de fractura adhesiva, debido a la aparición de micromecanismos adicionales como el *pull out* de nanotubos (figura IV.77.c) o el puenteo de grietas (figura IV.77.d).

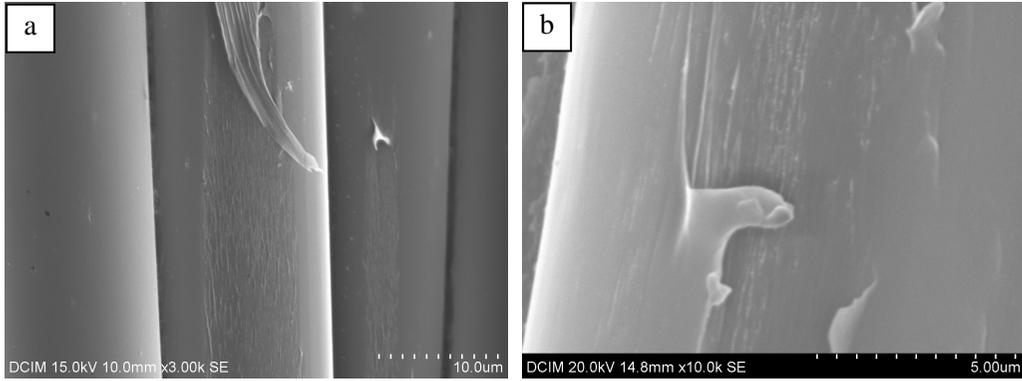


Figure IV.75. SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with neat epoxy adhesive.

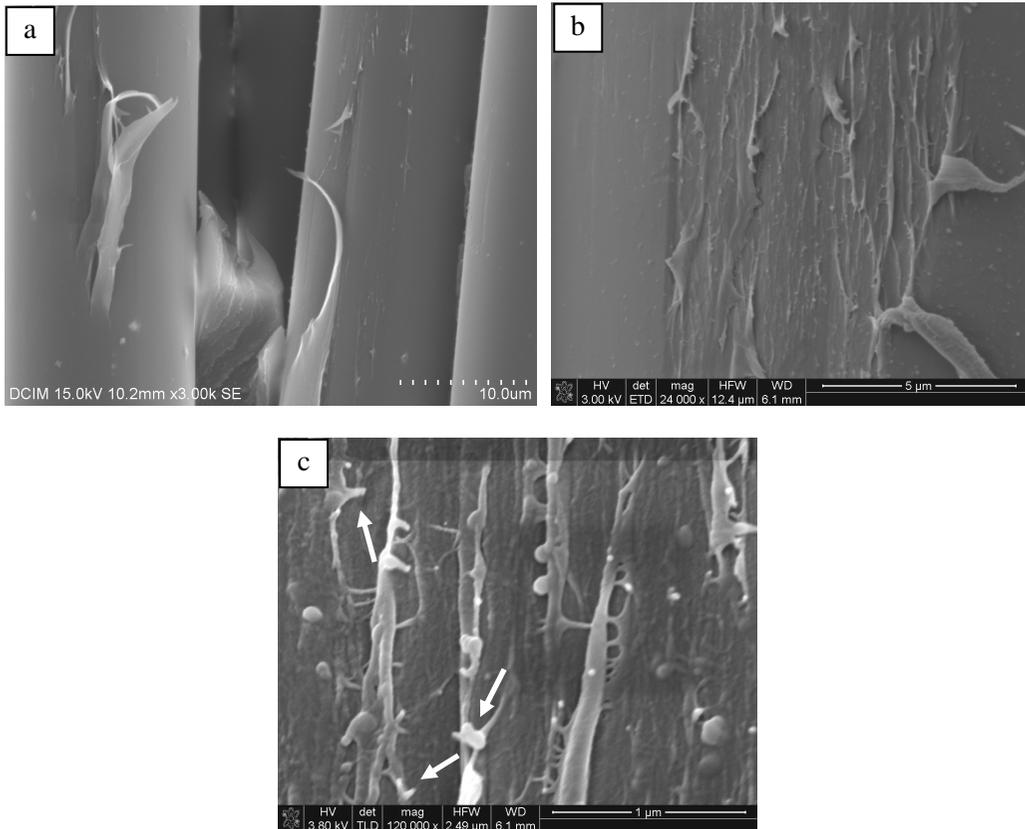


Figure IV.76. FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with CNF reinforced adhesive.

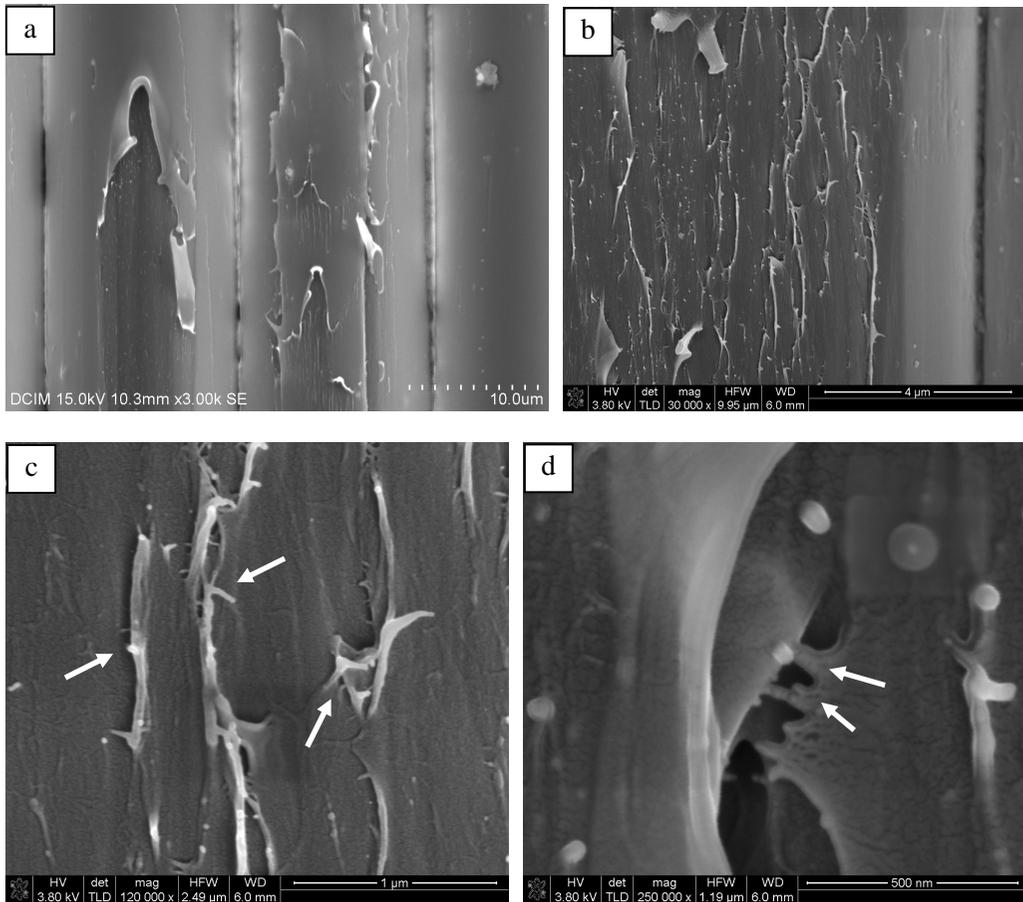


Figure IV.77. FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with CNT reinforced adhesive.

IV.4.3.2 Granallado

La propagación de grieta en las probetas DCB con sustratos granallados se produjo de forma discontinua, aunque con los adhesivos E-0 y E-0.5NF los saltos de grieta eran pequeños, por lo que se puede considerar un modo mixto de propagación de grieta. La figura IV.78 muestra una curva R de cada uno de los adhesivos utilizados. Los datos de G_{IC} que forman estas curvas fueron calculados utilizando el método CBT.

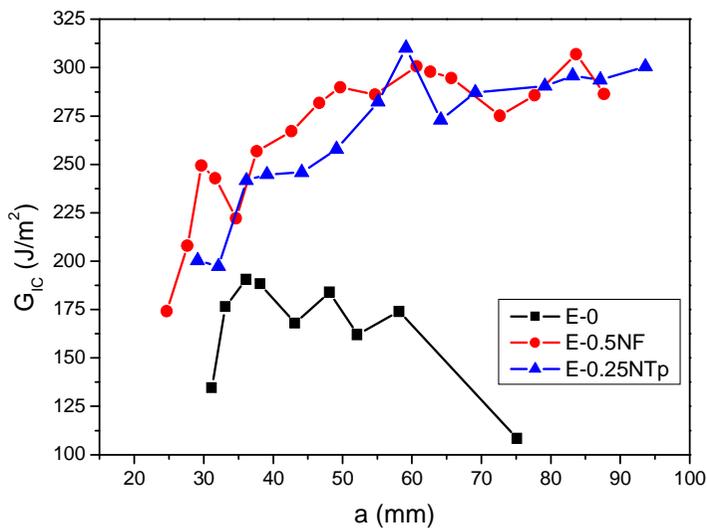


Figure IV.78. R-curves of adhesive joints with grit blasted laminates.

En la figura IV.79 se muestran los valores medios de propagación de G_{IC} calculados utilizando los métodos del área, CBT y ECM. Con este tratamiento superficial, las nanofibras y nanotubos tienen un efecto similar en la energía de fractura de las uniones adhesivas, provocando incrementos del 24 y el 26 % con respecto al adhesivo E-0, respectivamente. Para explicar estas diferencias es necesario analizar las superficies de fractura mediante microscopía electrónica, ya que no se pueden atribuir a los cambios en el modo de fallo microscópico. Con adhesivo sin reforzar y con nanotubos es cohesivo en el adhesivo/delaminación, en proporciones iguales, mientras que con nanofibras el modo de fallo es aproximadamente un 25 % cohesivo en el adhesivo y 75 % delaminación (figura IV.80).

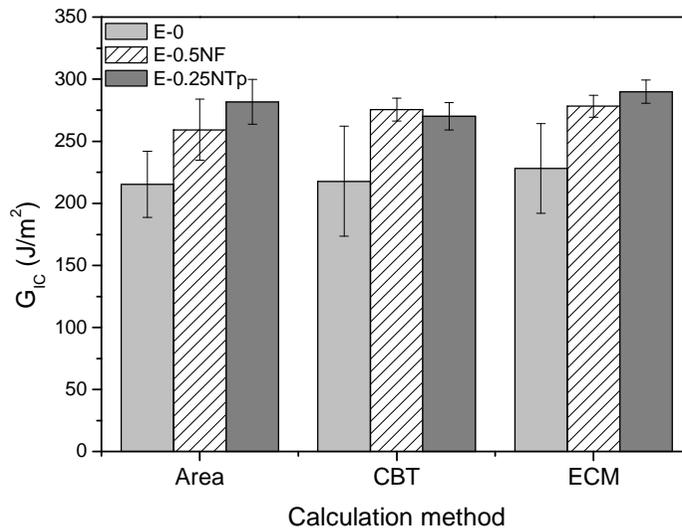


Figure IV.79. Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of grit blasted laminates.

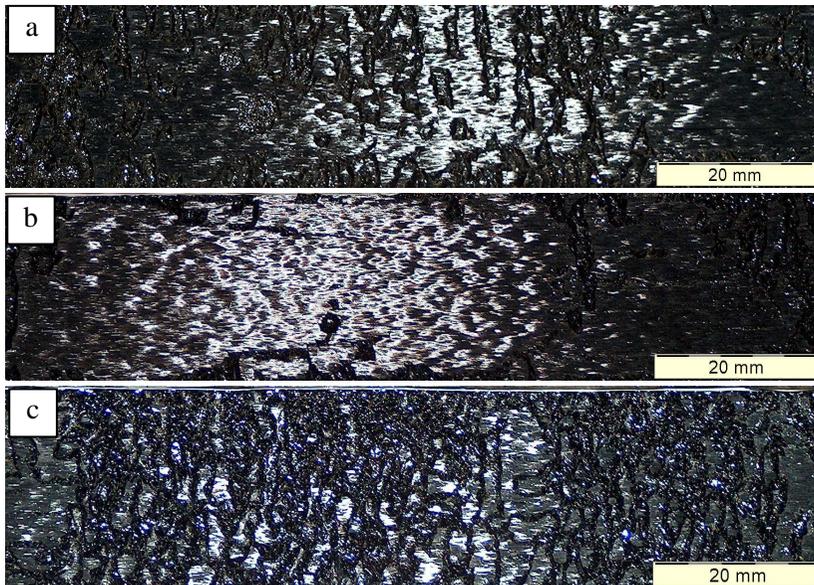


Figure IV.80. Macroscopic view of the fracture surface of the joints of grit blasted laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c).

La figura IV.81 muestra micrográficas de las superficies de fractura de las uniones con los tres adhesivos utilizados. A bajos aumentos son muy similares, con la diferencia de la proporción de los dos modos de fallo que cambia en la unión con adhesivo con nanofibras. En la zona de fallo por delaminación, se puede observar que ésta no se produjo a través de una única lámina, sino que hay cambios de plano (figura IV.81.a). Entre las marcas de las fibras de carbono se han formado *shear cusps*, a pesar de que son características típicas de la fractura en modo II (figura IV.81.c).

En las zonas de fallo cohesivo en el adhesivo se ha observado una elevada porosidad, independientemente del adhesivo utilizado. A altos aumentos, se puede apreciar la fibrilación que se ha producido en los ríos de clivaje (figura IV.81.b). Este mecanismo no sólo se ha producido en el adhesivo sin reforzar, sino también en los adhesivos nanorreforzados y, en este aspecto, no se han observado grandes diferencias entre ellos.

Como ya se ha comentado, la adición de nanofibras al adhesivo provoca un aumento de la proporción de fallo por delaminación con respecto al adhesivo sin reforzar, indicando que la resistencia del adhesivo ha mejorado. Las nanofibras suponen un impedimento al avance de grieta y hacen que este proceso requiera mayor energía. En la micrografía IV.82.a se pueden observar nanofibras de diferente diámetro saliendo de la superficie. En este caso, el mecanismo de *pull out* se ha completado, ya que se han encontrado además huecos circulares correspondientes a nanofibras que han sido extraídas de la matriz. La adhesión en la intercara nanofibra/resina no es demasiado buena, como se deduce del despegue que se ha producido en la misma. Todas estas características están señaladas con flechas en la micrografía IV.82.a. En la micrografía IV.82.b se muestra un aglomerado formado por nanofibras de diferente tamaño y probablemente también algo de carbono amorfo e impurezas. Como ya se podía apreciar en la micrografía IV.81.d, no se ha conseguido dispersar individualmente la mayoría de las nanofibras, sino que se encuentran formando aglomerados de diferente tamaño en los que resulta complicada la entrada de la resina epoxi, por lo que constituyen defectos que perjudican las propiedades mecánicas del adhesivo E-0.5NF. A pesar de ello, las uniones con este adhesivo han experimentado un incremento de

energía de fractura con respecto al adhesivo sin reforzar, que se atribuye principalmente a la activación de micromecanismos de *pull out* y fibrilación observados en la fractura del adhesivo nanorreforzado.

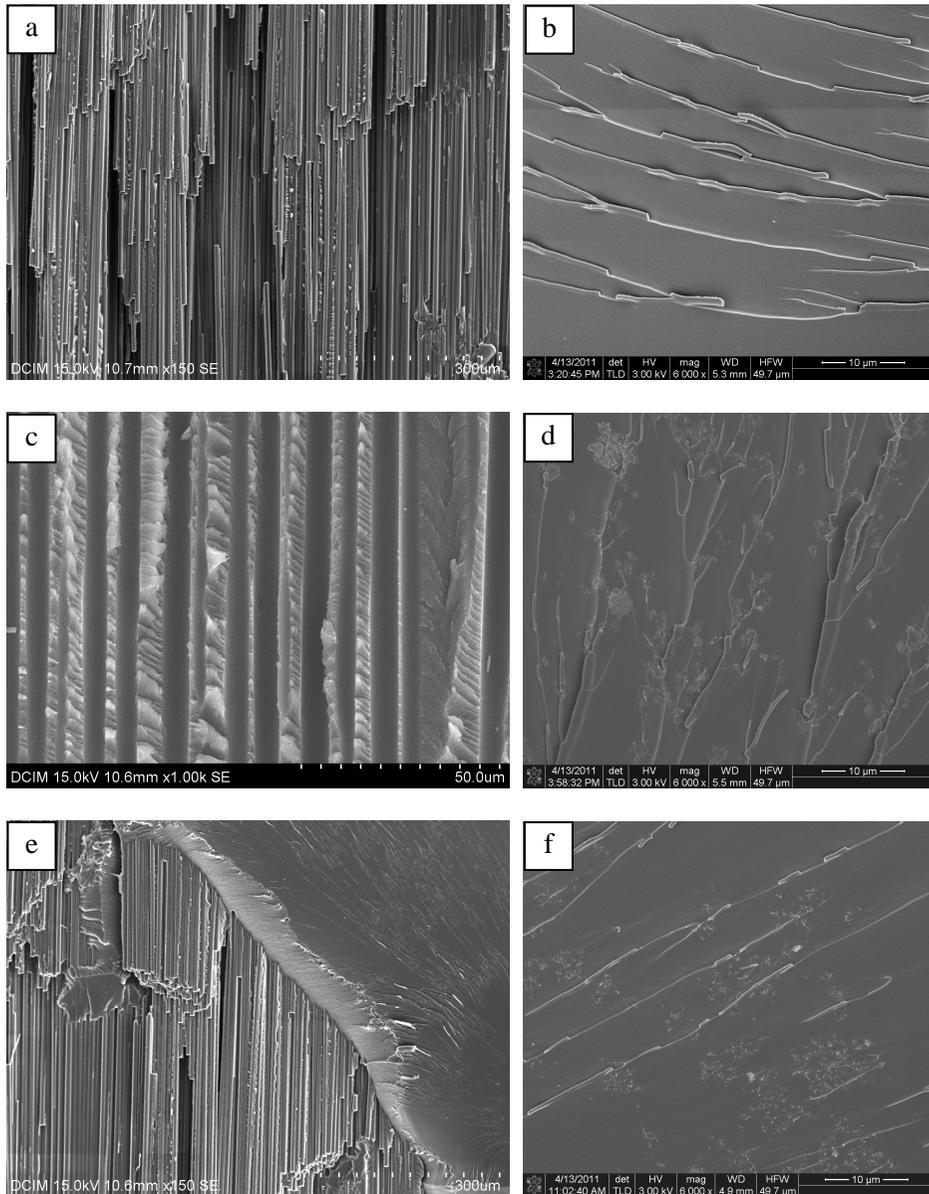


Figure IV.81. Micrographs of the fracture surface of DCB joints of grit blasted laminates: (a, b) E-0, (c, d) E-0.5NF, (e, f) E-0.25NTp.

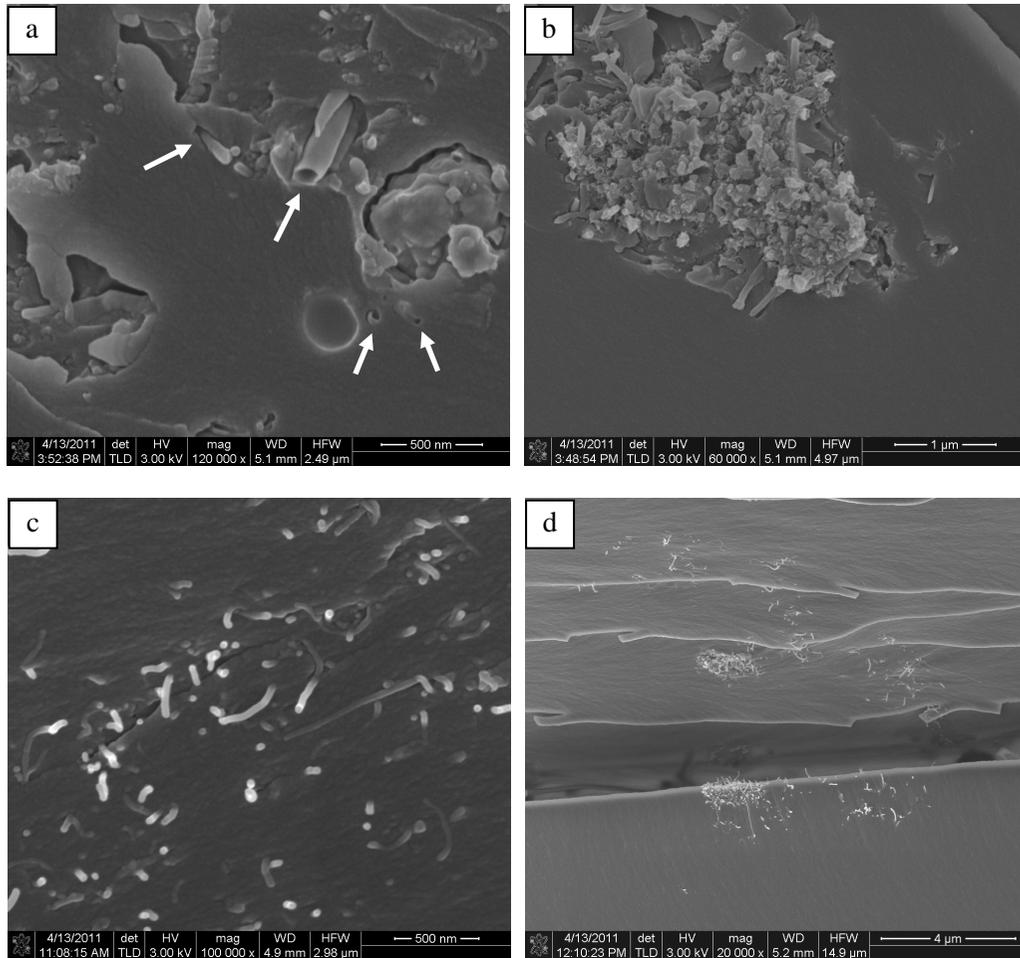


Figure IV.82. FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of grit blasted laminates: (a, b) E-0.5NF, (c, d) E-0.25NTp.

Debido a que entre el adhesivo sin reforzar y con nanotubos no hay diferencias en el modo de fallo macroscópico, y la delaminación se producido de la misma forma, todo parece indicar que el aumento de G_{IC} en el adhesivo E-0.25NTp se debe a la aparición de nuevos mecanismo de consumo de energía durante la propagación del fallo a través del adhesivo. En la superficie de fractura de este adhesivo, se han observado muchos nanotubos saliendo de la superficie, lo que indica que en este material también se han activado mecanismos de *pull out* que favorecen el consumo de energía durante la fractura (figura IV.82.c). Sin embargo, los nanotubos no se han arrancado

completamente, ya que no se han observado los huecos de extracción correspondientes. Esto puede corresponder a dos mecanismos diferentes: rotura de los nanotubos o *pull out* telescópico (rotura del tubo/s exterior/es y *pull out* del tubo/s interior/es) [Gojny 2005]. Con las micrografías obtenidas no es posible determinar qué ha ocurrido exactamente, pero se puede afirmar que se ha producido la rotura de, al menos, la pared exterior de los nanotubos y éstos no han sido extraídos completamente de la matriz. Esto indica una buena adhesión en la intercara nanotubo/matriz. Para comprobar que no se observan agujeros porque los nanotubos se han fracturado en lugar de arrancado habría que observar la cara opuesta de la unión adhesiva, aunque parece poco probable que todos los nanotubos que se encontraban en el frente de grieta se hayan quedado de un lado de la unión. En la micrografía IV.82.d, se observan las paredes de una grieta que se ha producido en la capa de adhesivo. En ambos laterales de la grieta se observa un pequeño aglomerado y a su derecha un conjunto de nanotubos bien dispersos, mientras que hacia la izquierda no hay ninguno. Parece que la grieta atravesó el aglomerado y provocó el *pull out* y posterior rotura de los nanotubos individuales. Probablemente éstos participaron en un mecanismo de puenteo de grieta pero, debido a la elevada tensión que soportaban, finalmente se rompieron.

IV.4.3.3 Plasma

En las uniones con adherentes tratados con plasma, el fallo ha sido discontinuo, siguiendo el comportamiento *stick-slip*. A pesar de esto, los valores de G_{IC} se mantienen relativamente constantes con la longitud de grieta, excepto en las uniones con adhesivos reforzados con nanotubos de carbono, como se puede observar en la figura IV.83. La adición de nanofibras apenas modifica los valores medios de G_{IC} , produciéndose un pequeño incremento del 6 % (figura IV.84). El modo de fallo macroscópico en ambos casos es principalmente cohesivo en el adhesivo, con una pequeña proporción de delaminación (figura IV.85), lo que indica que las nanofibras de carbono no tienen ningún efecto en la energía de fractura de estas uniones. En cambio, los nanotubos provocan un importante incremento de G_{IC} , del 41 % con respecto al adhesivo sin

reforzar. Esta mejora está asociada a un cambio en el modo de fallo, que pasa a ser mixto delaminación/cohesivo en el adhesivo, a partes iguales.

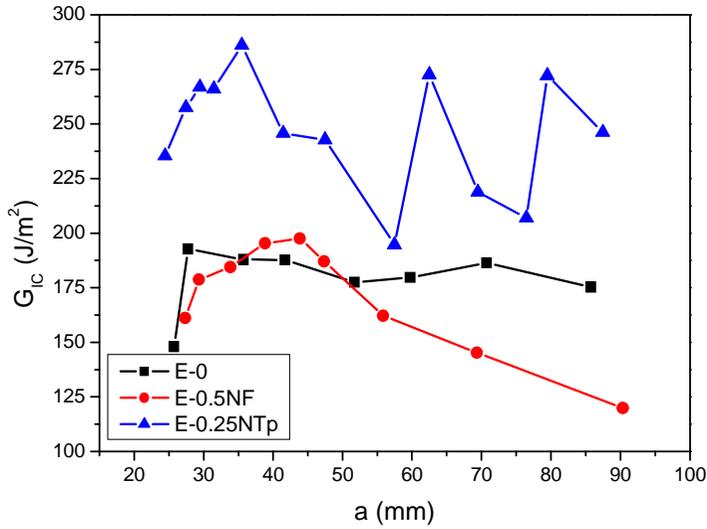


Figure IV.83. R-curves of adhesive joints with plasma treated laminates.

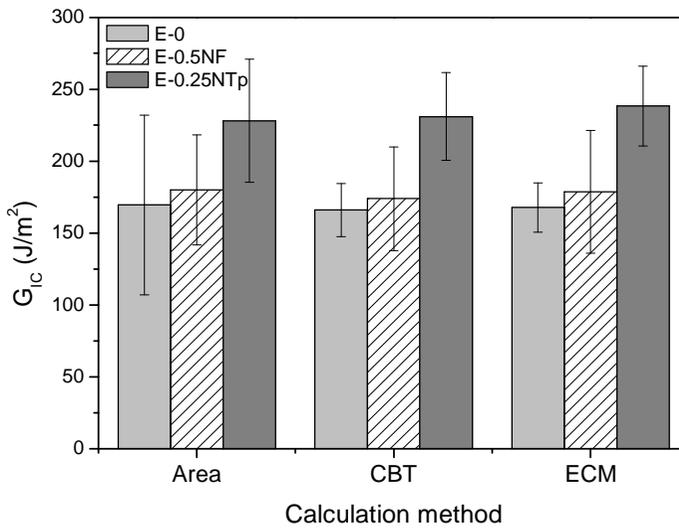


Figure IV.84. Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of plasma treated laminates.

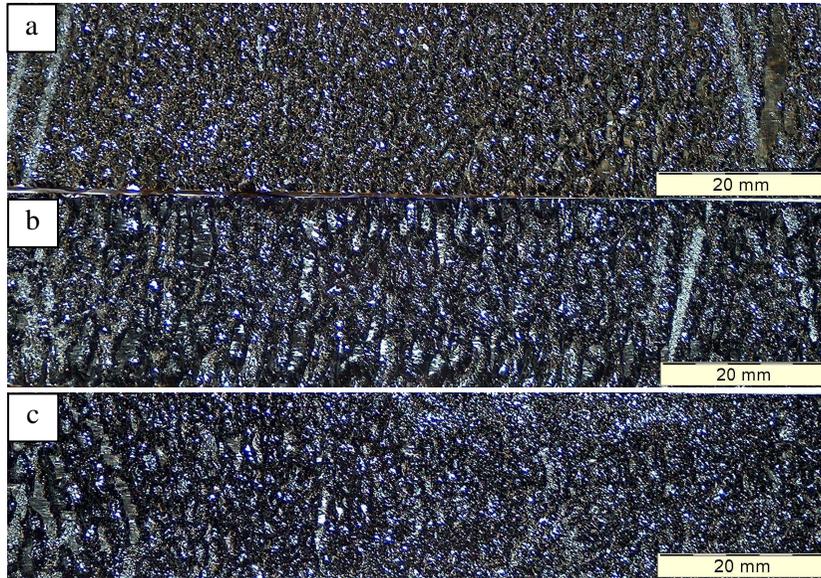


Figure IV.85. Macroscopic view of the fracture surface of the joints of plasma treated laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c).

A nivel microscópico se observa una elevada porosidad en todas las uniones (figura IV.86), que es la causa de que el modo de fallo sea principalmente cohesivo en el adhesivo. La principal diferencia entre los adhesivos E-0 y E-0.5NF es el aumento de ríos del clivaje y fibrilación en el adhesivo nanorreforzado, dando lugar a una superficie más rugosa, lo que implica un consumo energético ligeramente superior que ha provocado el incremento de G_{IC} medido en los ensayos.

En las uniones con adhesivo E-0.25NTp, el importante incremento de G_{IC} se debe tanto a cambios en el modo de fallo macroscópico (aumento de la proporción de fallo en el laminado, como se puede observar en la figura IV.86.e) como microscópico, debido a la aparición de nuevos mecanismos de consumo de energía. Aunque la distribución de los nanotubos no es homogénea (figura IV.87.a), se ha conseguido un elevado grado de dispersión (figura IV.87.b) y los aglomerados que no se ha logrado dispersar tienen tamaños del orden de 1-2 μm (figura IV.87.c). Se ha producido *pull out* de los nanotubos, con rotura en lugar de extracción total, como se deduce de la ausencia de huecos circulares en la superficie de las dimensiones de los CNT. Además de esto, la

pequeña longitud extraída indica una elevada adhesión en la intercara nanotubo/matriz. Otro mecanismo que se ha observado es el puentado de grietas (figura IV.87.d), que es otro de los posibles mecanismos de aumento de tenacidad en resinas epoxi con nanotubos de carbono [Gojny 2005].

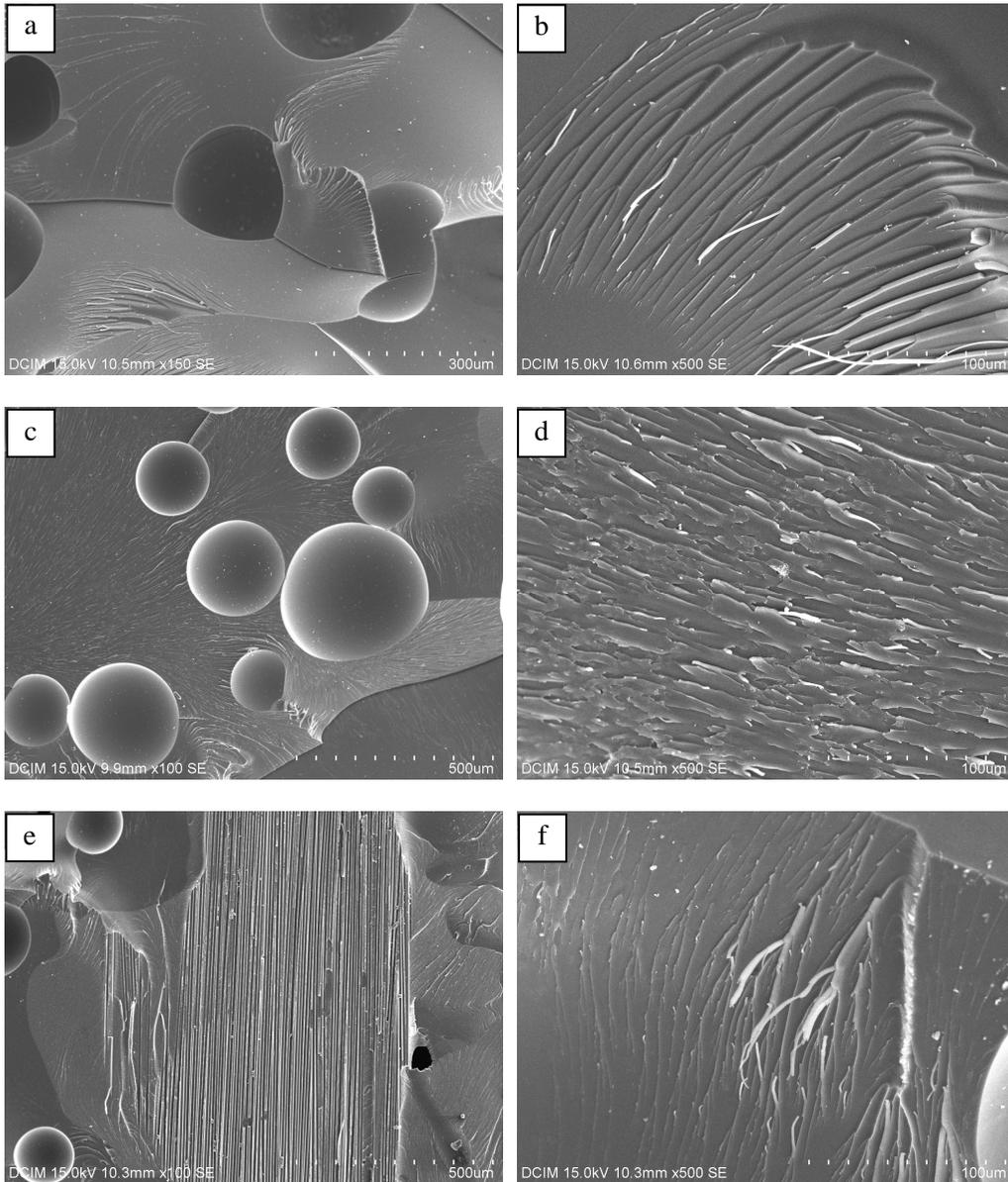


Figure IV.86. SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of plasma treated laminates: (a, b) E-0, (c, d) E-0.5NF, (e, f) E-0.25NTp.

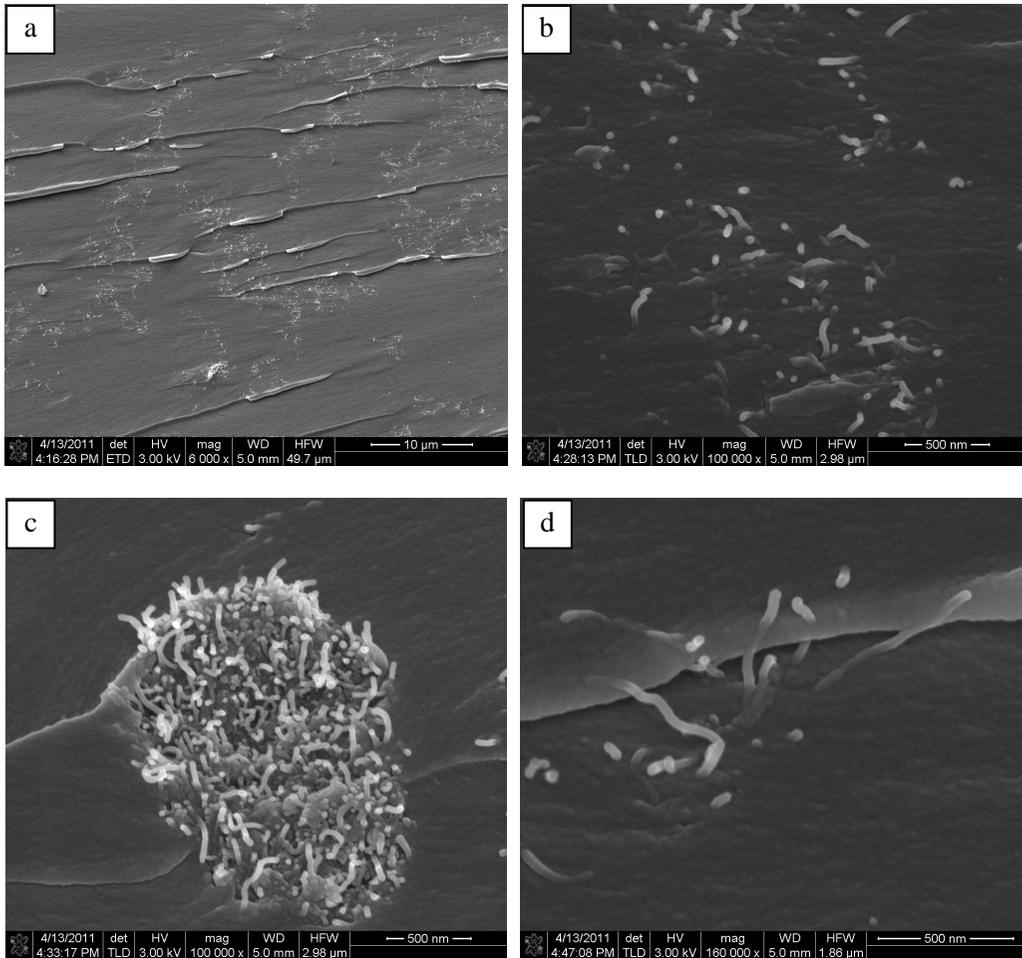


Figure IV.87. FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of plasma treated laminates with adhesive E-0.25NTp.

IV.4.4 Durabilidad

La durabilidad de las uniones adhesivas en diferentes medios es una característica importante que debe tenerse en cuenta en el diseño. Por ejemplo, en un avión las uniones pueden estar sometidas a elevadas temperaturas, así como a diferentes fluidos, como decapantes de pintura (que contienen diclorometano), queroseno, líquido descongelante (con propilenglicol), fluidos hidráulicos y agua [Doyle 2009]. En este trabajo, se ha estudiado la durabilidad de uniones a solape sometidas a un proceso de

envejecimiento hidrotérmico a 55 °C con un 95 % de humedad relativa durante 800 horas. Se ha seleccionado un único contenido de cada tipo de nanorrefuerzo: 0,5 % CNF y 0,25 % CNT, además del adhesivo sin reforzar como referencia. Además de la influencia de la composición del adhesivo en la durabilidad de las uniones, también se ha analizado el efecto de los diferentes tratamientos superficiales.

Durante el envejecimiento hidrotérmico de uniones adhesivas, la entrada de agua se produce principalmente a través de la intercara adhesivo/adherente, pudiendo afectar a las propiedades del adhesivo, las del adherente y las de la propia intercara. Por lo tanto, el estudio de las superficies de fractura resultará de gran utilidad para explicar los resultados obtenidos.

IV.4.4.1 Tejido pelable (*peel ply*)

La figura IV.88 muestra la resistencia a cizalladura de las uniones adhesivas sin envejecer y tras 800 horas de envejecimiento hidrotérmico. Este proceso aumenta la resistencia un 24 % en las uniones con adhesivo sin reforzar y con nanotubos, y un 36 % en las uniones con adhesivo con nanofibras de carbono. Diferentes investigadores han observado un aumento inicial de la resistencia de uniones adhesivas tras una exposición a un ambiente húmedo a elevada temperatura, que atribuyen a la relajación de tensiones de contracción que se generan en la unión durante el curado del adhesivo [Bowditch 1996, Halliday 2000, Ray 2006].

Este aumento de resistencia está asociado a un ligero cambio en el modo de fallo de las uniones tratadas con *peel ply*. En las superficies de fractura de las uniones envejecidas se puede observar que, aunque el modo de fallo sigue siendo principalmente adhesivo, hay numerosas zonas de fallo cohesivo en el sustrato, que consiste en el arranque de la capa superior de resina del mismo hasta llegar a la primera capa de fibra de carbono (figura IV.89). Este fenómeno, que en las uniones sin envejecer sólo se había observado al utilizar el adhesivo E-0.25NTp, se produce en las uniones envejecidas independientemente de la composición del adhesivo. Sin embargo,

el número y tamaño de estas zonas es mayor en las uniones con adhesivos nanorreforzados. En la micrografía IV.89.d, se observa que estas zonas se distinguen por las marcas de la fibra de carbono en la resina del laminado.

También se han observado grietas que recorren la capa de adhesivo en dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la carga en los ensayos de cizalladura (micrografía IV.89.e).

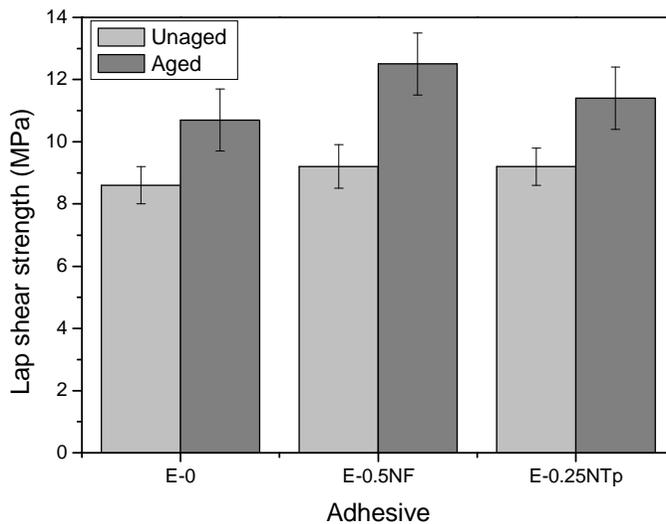


Figure IV.88. Lap shear strength of the adhesive joints of peel ply treated laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive.

Además, se han encontrado áreas en las que se ha producido fallo cohesivo en el adhesivo, como la que se señalan con elipses en la micrografía IV.89.e. La micrografía IV.89.f muestra un detalle de una de estas zonas, en la que se pueden distinguir los nanotubos de carbono en la superficie de fractura del adhesivo.

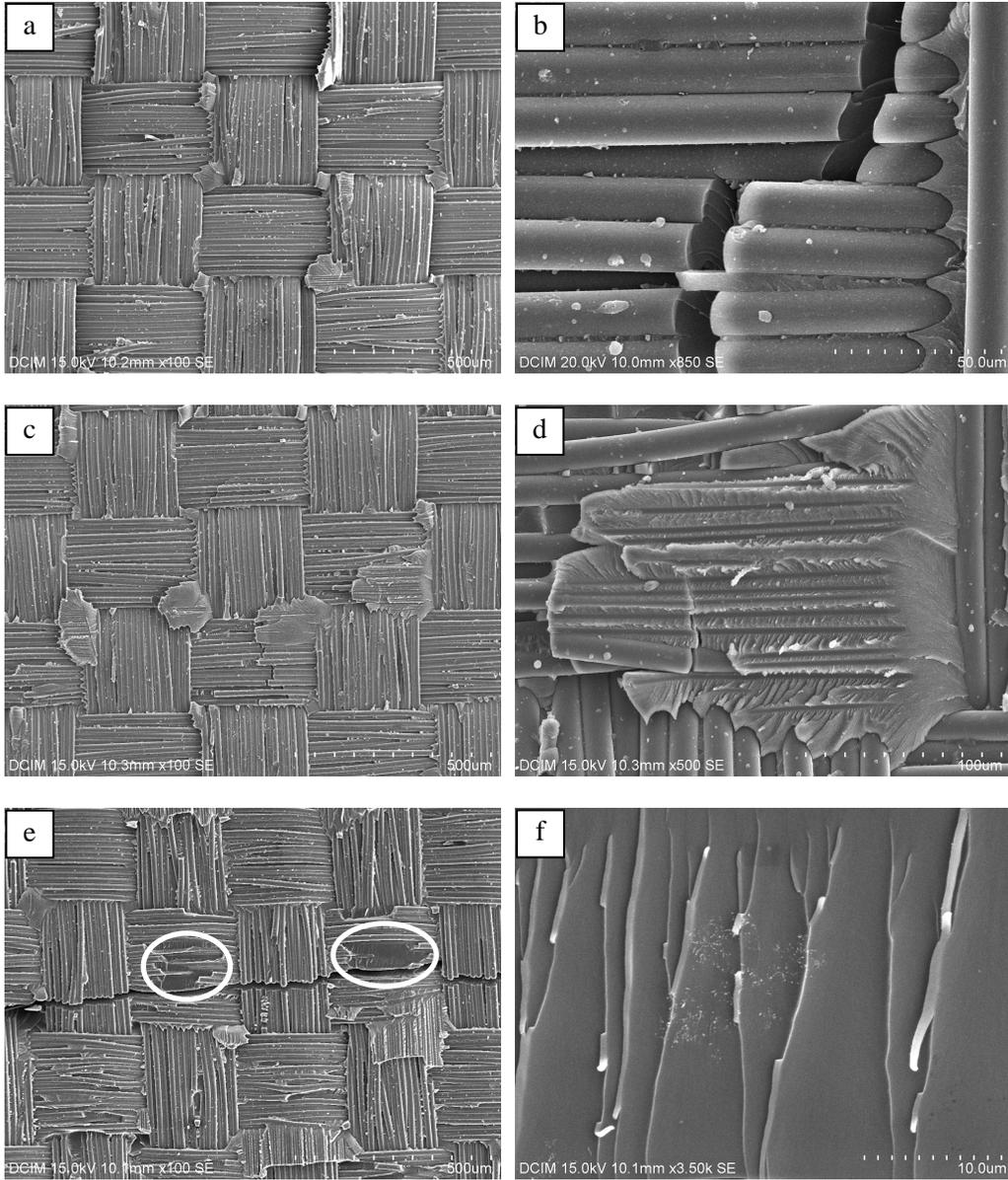


Figure IV.89. SEM micrographs of the face with adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and peel ply treated adherends.

En la cara sin adhesivo, se observa la superficie del laminado, con la topografía típica provocada por el tratamiento con *peel ply* (figura IV.90). En diferentes zonas se

han encontrado crestas de la resina del laminado que se han roto durante el ensayo (micrografía b), así como pequeños agujeros que indican que algunos trozos de resina de pequeño tamaño se han transferido a la parte de la unión en la que permanece la capa de adhesivo (micrografía d).

En todas las probetas, se pueden observar también fibras de carbono pertenecientes al sustrato, debido a que se ha producido fallo cohesivo en el mismo, que ha provocado el arrancamiento de la capa superior de resina (micrografías c, e y f). El fallo a través de esta intercara (fibra/matriz) ha sido limpio, como se puede observar en la micrografía f, ya que no han quedado restos de resina sobre las fibras. Al igual que ocurría en las uniones sin envejecer, en la resina que se encuentra entre las fibras de carbono se han formado las *shear cusps* características de la fractura en modo II de resinas epoxi.

Los cambios observados en el modo de fallo ayudan a interpretar los resultados obtenidos en la durabilidad de las uniones adhesivas con sustratos tratados con tejido pelable. El hecho de que la proporción de cohesividad haya aumentado, unido al incremento de la resistencia a cizalladura, implica que la resistencia de la intercara adhesivo/sustrato ha mejorado. La pérdida de resistencia que se ha producido en el adhesivo ha dado lugar a la rotura del mismo en determinadas zonas, aunque el fallo cohesivo del adhesivo es el minoritario entre los diferentes modos de fallo que se han observado.

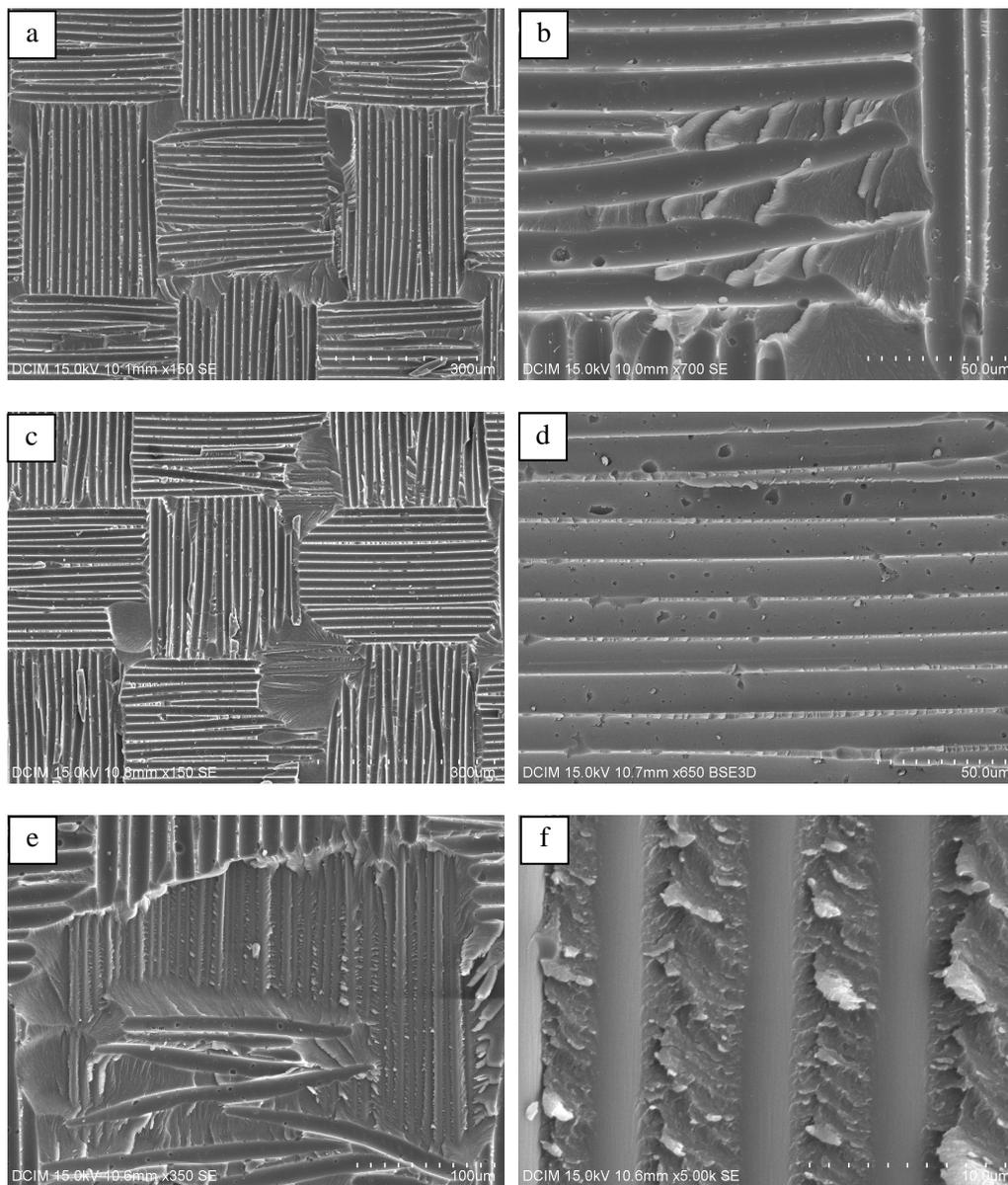


Figure IV.90. SEM micrographs of the face without adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and peel ply treated adherends.

Es interesante destacar que, aunque la matriz del laminado y el adhesivo son resinas epoxi, su superficie de fractura presentan una textura muy diferente, lo que permite diferenciarlas fácilmente. En las micrográficas de la figura IV.91 se puede observar que la superficie de fractura del adhesivo es muy lisa (micrografía a), presentando la fibrilación típica de las resinas epoxi frágiles, mientras que la matriz del laminado es mucho más rugosa (micrografía b), lo que indica que es una resina relativamente tenaz, tal como indica el fabricante.

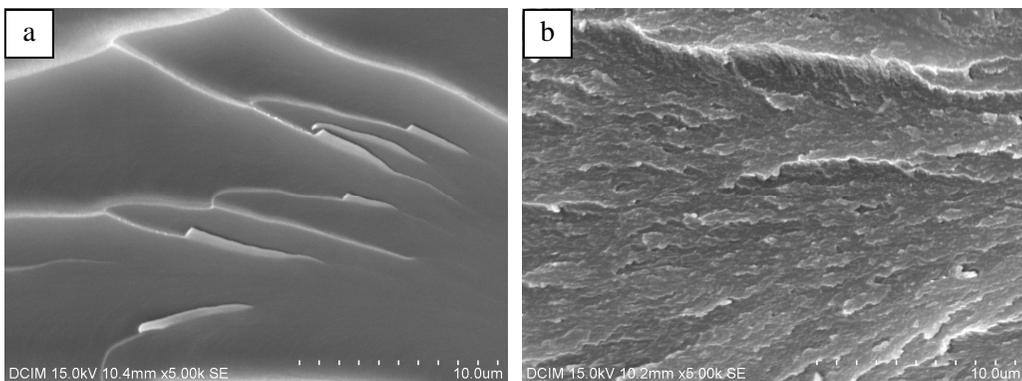


Figure IV.91. SEM micrographs of the fracture surface of the epoxy adhesive (a) and the epoxy matrix of the laminate (b).

IV.4.4.2 Granallado

La durabilidad de las uniones con adherentes tratados superficialmente mediante granallado depende de la composición del adhesivo utilizado. Mientras que con el adhesivo sin reforzar la resistencia disminuye un 23 %, con los adhesivos nanorreforzados el valor medio aumenta entre un 6 y un 16 %, aunque teniendo en cuenta la desviación estándar podría decirse que la resistencia se mantiene prácticamente constante con un ligero incremento (figura IV.92).

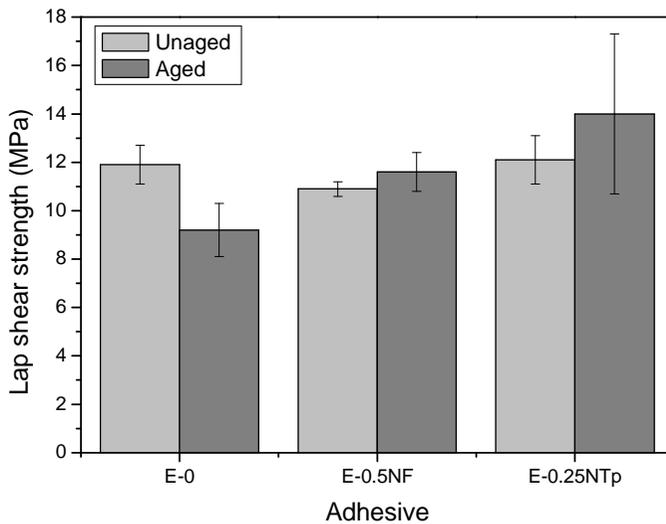


Figure IV.92. Lap shear strength of the adhesive joints of grit blasted laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive.

El modo de fallo de las uniones con adhesivo DGEBA/DDM ha pasado de ser mixto adhesivo/delaminación a delaminación (figuras IV.93.a y b). El descenso de la resistencia a cizalladura unido a este cambio en el modo de fallo indica que el efecto de la humedad y la elevada temperatura ha resultado más perjudicial para la intercara matriz/refuerzo del sustrato que para la intercara adhesivo/sustrato.

El fallo de las uniones con adhesivo E-0.5NF no varía tras el proceso de envejecimiento. En la figuras IV.93.c, que corresponde a la cara con adhesivo, se pueden observar las marcas de la fibra de carbono sobre la resina epoxi del laminado que ha sido arrancada del sustrato, indicando que se ha producido delaminación. En algunas zonas, el despegue se ha producido a través de la intercara matriz/refuerzo, mientras que en otras fibras han quedado restos de resina adheridos a ellas (figura IV.93.d).

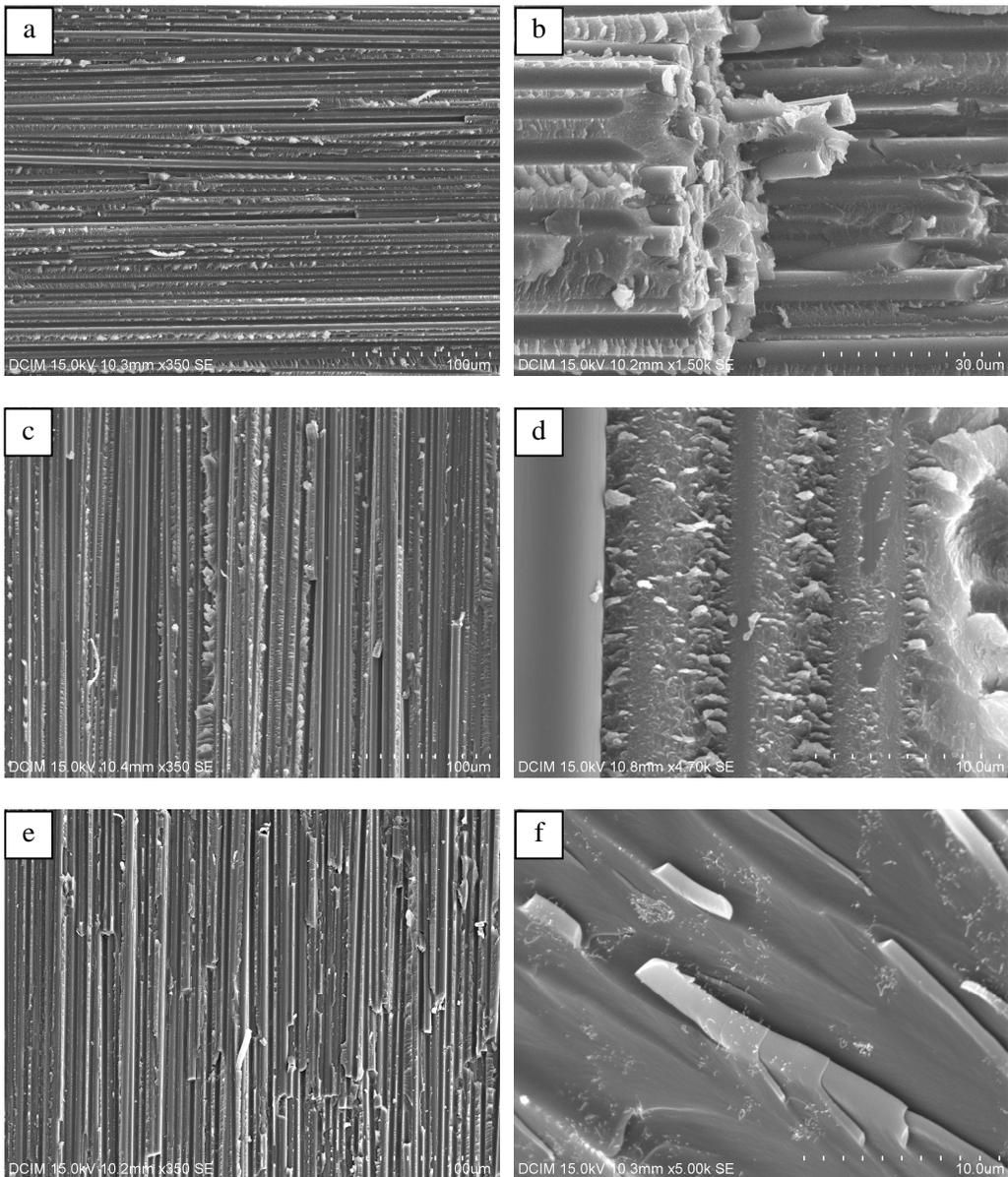


Figure IV.93. SEM micrographs of the fracture surface of aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and grit blasted adherends. All micrographs except (d) correspond to the face with adhesive.

En las uniones sin envejecer con adhesivo reforzado con nanotubos, el modo de fallo era por delaminación, con alguna zona de fallo cohesivo en el adhesivo asociada a la presencia de defectos en el mismo. Tras el envejecimiento las micrografías muestran superficies de fractura muy similares, con grandes zonas de fallo a través del laminado (figura IV.93.e) y grietas en la capa de adhesivo que tienen su origen en poros de gran tamaño ($> 200 \mu\text{m}$). En estas grietas, se pueden observar que hay zonas sin nanotubos de carbono y zonas en los que estos se encuentran bien dispersos o formando pequeños aglomerados (figura IV.93.f).

IV.4.4.3 Plasma

Las uniones adhesivas cuyos adherentes han sido tratados mediante plasma no presentan buena durabilidad, obteniéndose una pérdida de su resistencia a cizalladura del orden del 30 % tras 800 h de envejecimiento hidrotérmico (figura IV.94).

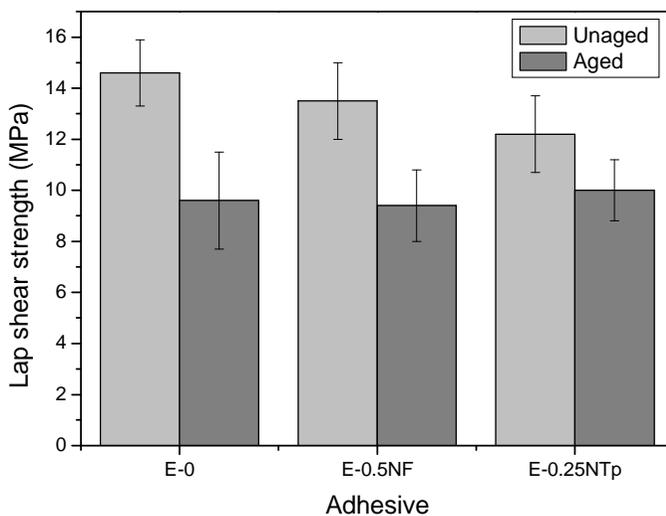


Figure IV.94. Lap shear strength of the adhesive joints of plasma treated laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive.

El modo de fallo de estas uniones es mixto delaminación/adhesivo, con distintas proporciones de cada uno de ellos, dependiendo de la composición del adhesivo. Como se puede ver en las micrografías IV.95.a, c, e, las uniones con adhesivo E-0.25NTp tienen la mayor proporción de fallo adhesivo, mientras que con adhesivo E-0 esta proporción es la más pequeña.

En la micrografía b, que se ha obtenido en una grieta de la zona de fallo cohesivo en el sustrato, se puede ver que existe una buena unión en la intercara entre la matriz del laminado y el adhesivo. En una grieta del adhesivo E-0.5NF se han podido observar algunas nanofibras de carbono, que se encuentran relativamente bien dispersas en el mismo (señaladas con flechas en la figura IV.95.d). El fallo de las uniones con adhesivo E-0.25NTp se ha propagado principalmente a través de la intercara, aunque también hay zonas de fallo por delaminación (figura IV.95.f).

La cara sin adhesivo de la unión con E-0 presenta un aspecto diferente (figura IV.96.a y b). Las formaciones que se pueden observar en la micrografía IV.96.b parecen *matrix “rollers”*, en lugar de las *shear cusps* que se observan de forma más habitual. Este cambio en las características fractográficas del laminado puede estar asociado a la plastificación producida en la matriz por efecto del agua.

La mayor parte de la superficie de la cara sin adhesivo de las uniones con adhesivos nanorreforzados corresponde a la superficie del sustrato. En las micrografías IV.96.c-f se muestran algunas zonas donde se ha arrancado la capa superior de resina del laminado y han quedado expuestas algunas fibras de carbono. Es interesante destacar que en estas uniones no es habitual encontrar restos de resina sobre la fibra de carbono. En las uniones sin envejecer había fibras sobre las que había quedado una capa delgada de resina, pero el envejecimiento ha afectado a la intercara fibra/matriz, produciéndose el fallo de forma limpia a través de ella. En la micrografía IV.96.f se puede observar el despegue que se ha producido en esta intercara.

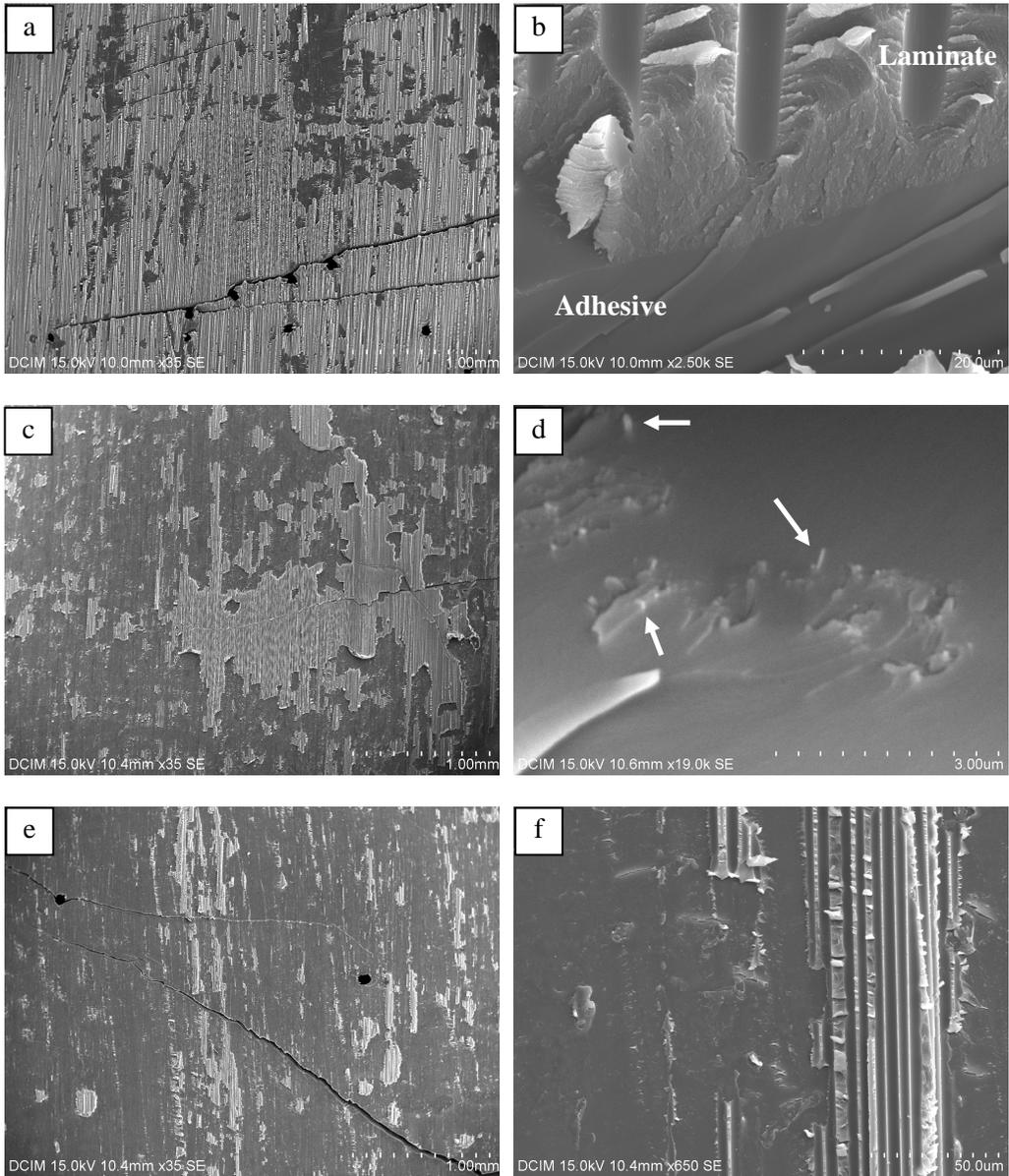


Figure IV.95. SEM micrographs of the face with adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and plasma treated adherends.

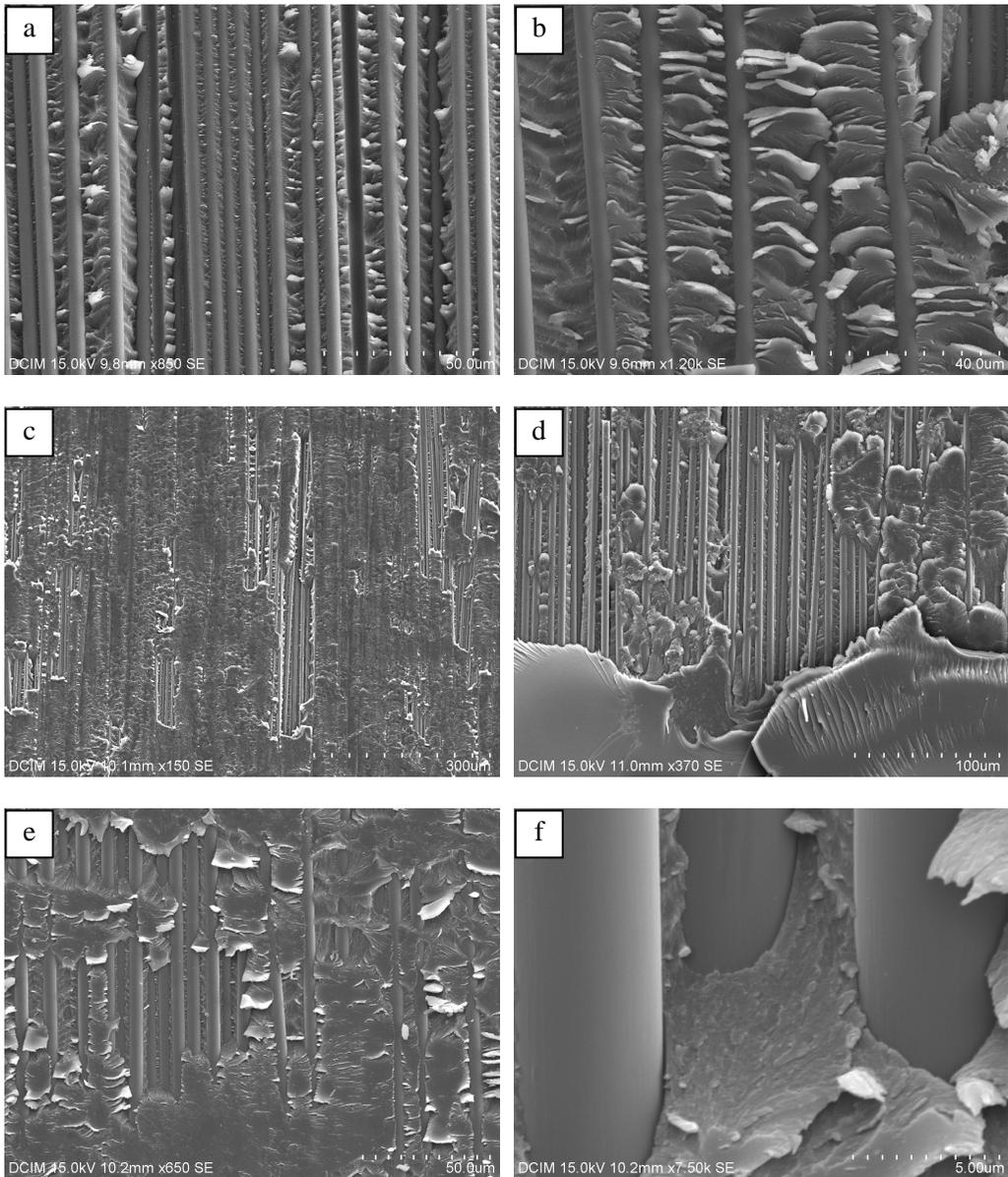


Figure IV.96. SEM micrographs of the face without adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and plasma treated adherends.

IV.4.5 Adhesivos comerciales

IV.4.5.1 Efecto del tratamiento superficial

Se han realizado uniones adhesivas utilizando dos adhesivos comerciales bicomponente de base epoxi para determinar si el efecto del tratamiento superficial depende de la composición del adhesivo epoxi utilizado. El adhesivo Hysol 9492 está basado en DGEBF y tiene un 10-20 % de talco, mientras que el adhesivo Hysol 9497 está basado en DGEBA y DGEBF. Los entrecruzantes de ambos adhesivos contienen aminas alifáticas.

Los tratamientos de *peel ply* y granallado se han realizado en las mismas condiciones que para las uniones con DGEBA/DDM. Sin embargo, el tratamiento con plasma aplicado a los sustratos unidos con Hysol 9497 se ha llevado a cabo en una cámara de baja presión utilizando oxígeno como gas plasmágeno.

Las uniones con adhesivos comerciales tienen una resistencia ligeramente superior que las realizadas con adhesivo DGEBA/DDM (figura IV.97). El efecto de los tratamientos superficiales es el mismo: el plasma da lugar a las uniones con mayor resistencia, el *peel ply* proporciona los valores más bajos y con granallado se obtienen valores de LSS intermedios.

El modo de fallo de todas las uniones tratadas con *peel ply* es adhesivo (figura IV.98). Con los adhesivos comerciales se han encontrado pequeñas zonas de fallo cohesivo en la primera capa del sustrato, como la que se muestra en la micrografía IV.98.b, aunque son poco numerosas.

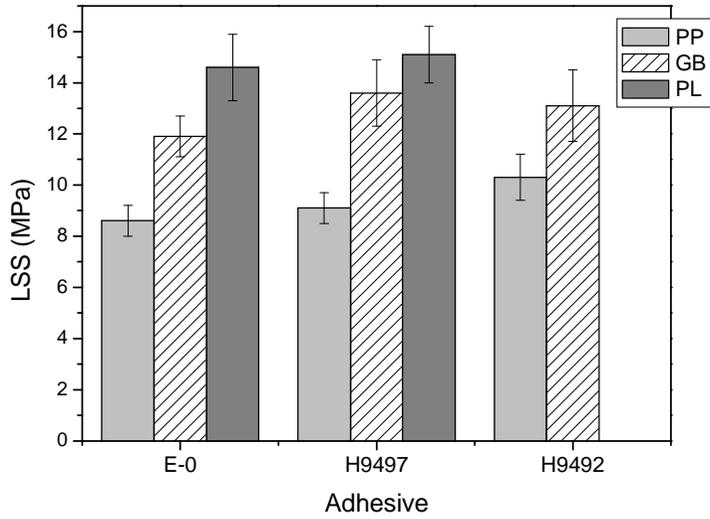


Figure IV.97. LSS of adhesive joints with different epoxy adhesives.

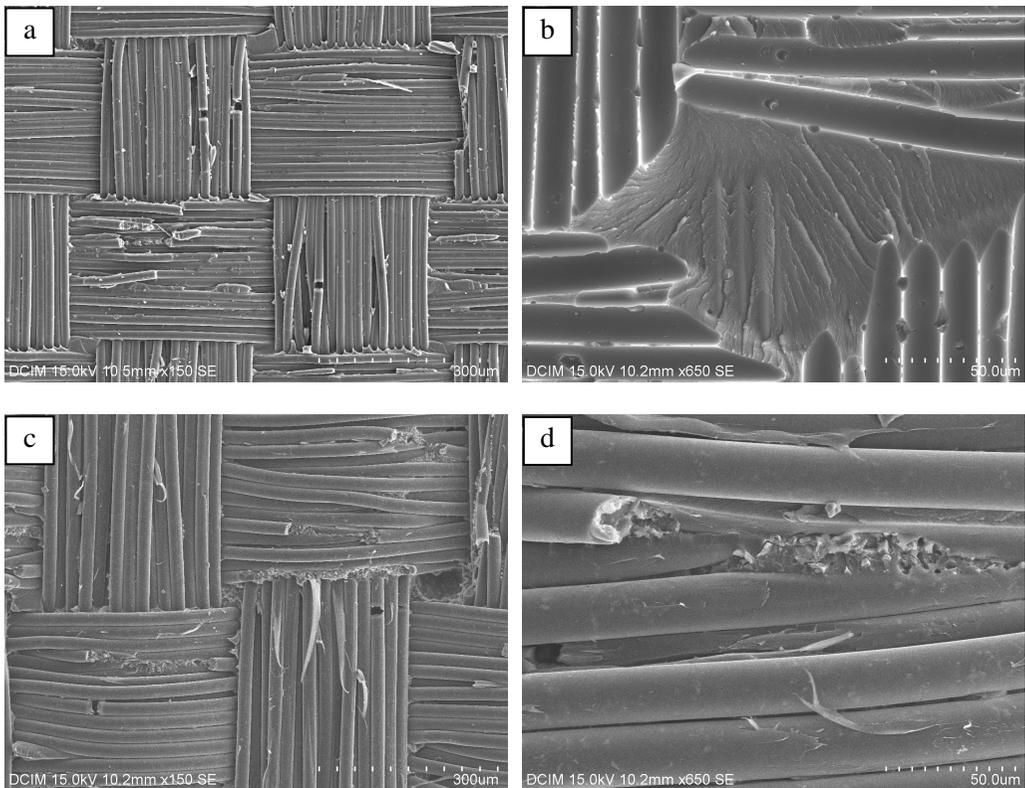


Figure IV.98. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of *peel ply* treated laminates with H9492 (a, b) and H9497 (c, d).

En las uniones con adherentes granallados y adhesivo Hysol 9492, el modo de fallo ha sido mixto cohesivo/delaminación (figura IV.99.a), aproximadamente un 50 % de cada uno. La superficie de fractura de este adhesivo es muy diferente a la del DGEBA/DDM, presentando una superficie de fractura mucho más dúctil (figura IV.99.b). Las uniones con Hysol 9497 también han experimentado un modo de fallo mixto, en este caso, delaminación/adhesivo (figura IV.99.c). Aunque la mayor parte del fallo ha sido por delaminación de las primeras capas del laminado, también hay zonas donde la grieta se ha propagado por la intercara. En las uniones con adhesivo DGEBA/DDM, cuando el fallo se producía a través de la intercara, la superficie de fractura era mucho más lisa que la que puede observar en la figura IV.99.d. Las marcas de fibras de carbono, indicadas con flechas en esta micrografía, confirman que el fallo es adhesivo. Esto implica que, antes de producirse el fallo de la unión, la intercara se ha deformado, debido a la mayor ductilidad del adhesivo Hysol 9497, con respecto al DGEBA/DDM.

En las superficies de fractura de las uniones con los dos adhesivos Hysol se puede observar una porosidad relativamente alta, que se atribuye a la elevada viscosidad del adhesivo, que dificulta la eliminación de las burbujas que se produce durante el mezclado de los dos componentes del mismo.

Al ensayar las uniones realizadas con adhesivo Hysol 9497 y sustratos tratados con plasma, el modo de fallo ha sido adhesivo, como una pequeña proporción de delaminación superficial del sustrato, como se puede observar en la figura IV.100.a. La intercara presenta un aspecto similar al de las uniones con adherentes granallados. Sin embargo, la superficie de fractura de las uniones tratadas con plasma presenta una estructura muy homogénea (figura IV.100.b), mientras que con granallado es más irregular, debido probablemente a la que la superficie de partida era muy lisa en el primer caso, mientras que en el segundo era más rugosa debido al efecto abrasivo del granallado.

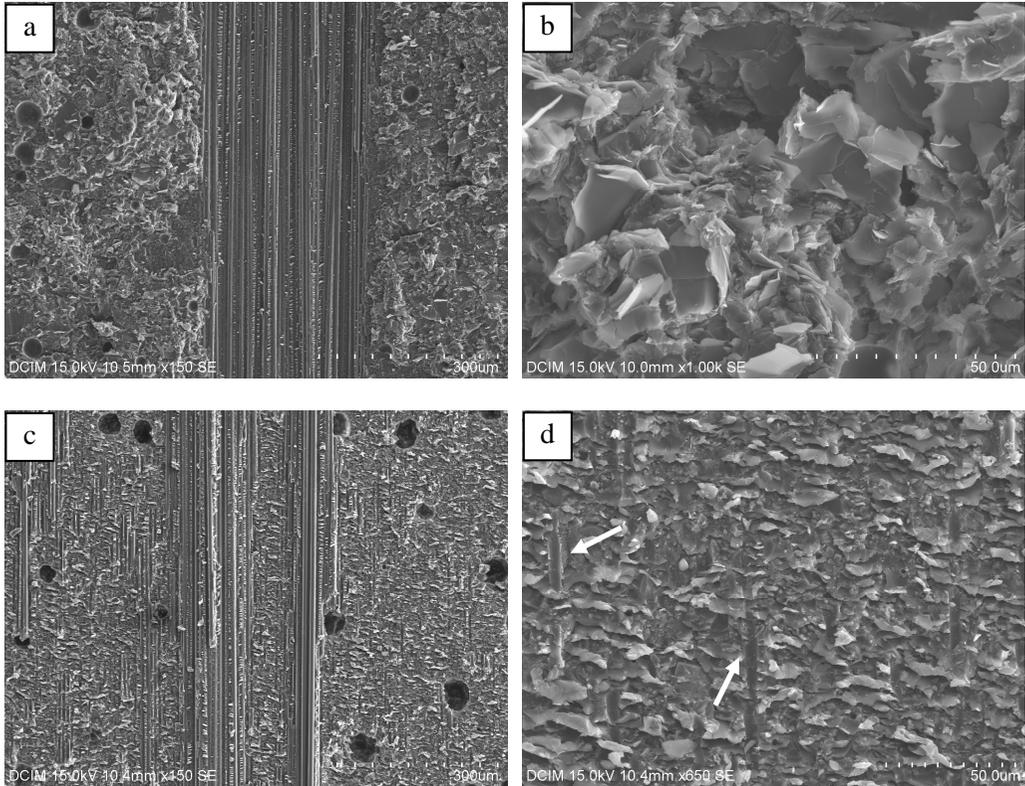


Figure IV.99. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of grit blasted laminates with H9492 (a, b) and H9497 (c, d).

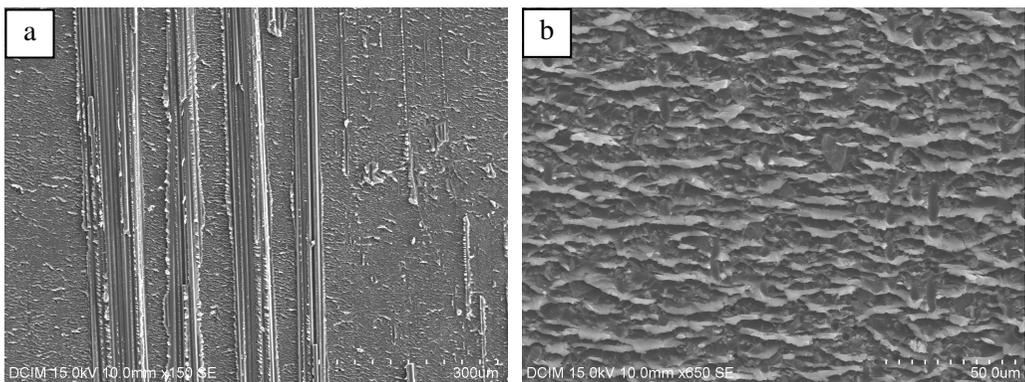


Figure IV.100. SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of plasma treated laminates and adhesive H9497.

IV.4.5.2 Efecto de la modificación del adhesivo con CNTs

Se ha modificado el adhesivo Hysol 9492 mediante la adición de nanotubos de carbono (0,25 % en masa). El procedimiento empleado es el mismo que el utilizado para fabricar los adhesivos nanorreforzados de matriz DGEBA/DDM. Como se puede observar en la figura IV.101, la modificación del adhesivo no afecta a la resistencia de las uniones resultantes.

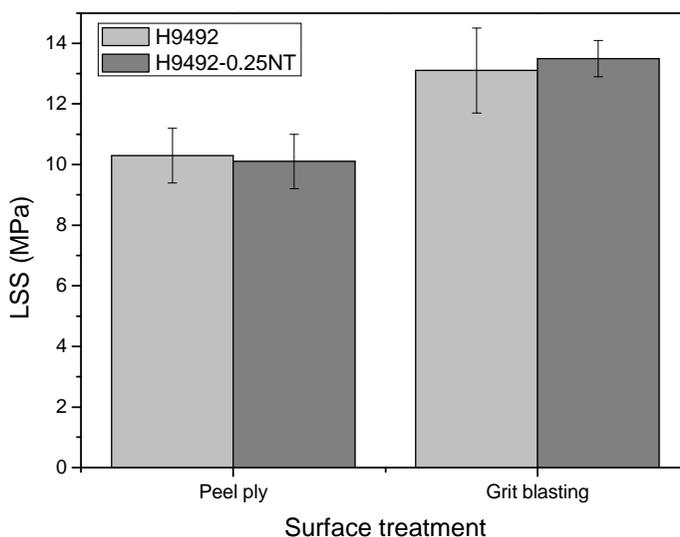


Figure IV.101. LSS of adhesive joints with peel ply treated and grit blasted adherends. Effect of the modification of the adhesive.

El modo de fallo tampoco varía significativamente con la adición de nanotubos al adhesivo. Con sustratos tratados con *peel ply*, el fallo de la unión sigue siendo adhesivo (figura IV.102.a). La característica que diferencia estas superficies de fractura de las obtenidas con el adhesivo sin modificar es la elevada porosidad, que se observa también en las uniones con sustratos granallados (figura IV.102.b). En este último caso, el fallo ha sido totalmente cohesivo en el adhesivo, debido probablemente a la elevada cantidad de defectos presentes en el mismo. Esta elevada porosidad se atribuye, por una parte, a la incompleta eliminación del disolvente utilizado para facilitar la dispersión de los

nanotubos de carbono en el adhesivo, debido a su mayor viscosidad, y, por otra parte, al aire que queda ocluido durante el mezclado de los dos componentes del adhesivo, como ya ocurría en el adhesivo puro. Sin embargo, la resistencia de las uniones no empeora, con respecto al adhesivo sin modificar, lo que indica que la resistencia del adhesivo no se ha visto perjudicada por la presencia de estos poros. Debido a la elevada rugosidad de la superficie de fractura del adhesivo, no ha sido posible observar los nanotubos de carbono en ninguna de estas probetas. Por lo tanto no se ha podido obtener información sobre el grado de dispersión de los CNT en el adhesivo Hysol 9492.

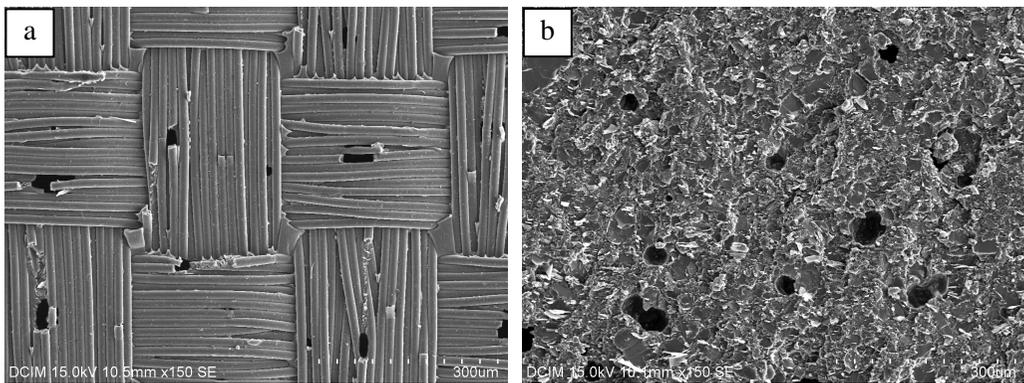


Figure IV.102. SEM micrographs of the fracture surface surface of adhesive joints with H9492-0.25NT, with peel ply treated (a) and grit blasted (b) laminates.

CAPÍTULO V: DISCUSIÓN

V.1. ADHESIVOS

V.1.1. Dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz epoxi

Tanto las nanofibras como los nanotubos de carbono, en su estado de recepción, se encuentran formando agregados compactos con un elevado grado de enmarañamiento, de varios micrómetros de tamaño (figuras IV.1 y IV.4). El proceso de dispersión utilizado ha permitido reducir el tamaño de estos aglomerados, logrando la separación, si no total sí en un alto grado, de nanofibras y nanotubos individuales. De esta forma, en los materiales compuestos nanorreforzados de matriz DGEBA/DDM coexisten pequeños aglomerados, de tamaño comprendido entre 0,5-2 μm , junto con nanorrefuerzos individuales que se suelen encontrar próximos a los aglomerados. A partir de la observación de las superficies de fractura, se deduce que se ha conseguido separar de forma más efectiva los nanotubos que las nanofibras, debido probablemente a la mayor longitud de estos últimos, que hace que estén de partida más enredados en los aglomerados y sea más difícil su desenmarañamiento (figuras IV.28, IV.29, IV.65, IV.81, IV.82). Además, se espera que el hecho de que los nanotubos estén funcionalizados haya contribuido a facilitar la dispersión.

La distribución de los nanorrefuerzos en la matriz epoxi no es, por tanto, homogénea. En las superficies analizadas mediante microscopía electrónica se han

encontrado zonas en las que no era posible observar ningún nanotubo o nanofibra, mientras que en otras había una elevada concentración de estos nanorrefuerzos, tanto dispersos individualmente como formando aglomerados.

Esta distribución heterogénea es tanto más acusada cuanto mayor es el porcentaje de nanorrefuerzo añadido a la resina; así, en los materiales compuestos con los contenidos más altos de nanofibras y nanotubos de carbono se aprecia la formación de más defectos que cuando la proporción de relleno es más baja. Por una parte, la separación de los nanorrefuerzos que se encuentran enmarañados formando aglomerados se ve perjudicada por el aumento de viscosidad, lo que disminuye la efectividad de los ultrasonidos y dificulta la entrada de la resina en los aglomerados para facilitar el proceso. El aumento de viscosidad, por otra parte, también dificulta la evaporación del cloroformo antes de la adición del entrecruzante, facilitando la aparición de poros en los materiales compuestos curados. Diferentes autores ya habían observado que, para un determinado procedimiento de fabricación, existe un contenido de nanorrefuerzo óptimo a partir del cual la dispersión del mismo empeora y aparecen más aglomerados y defectos en el material [*Chen 2008, Gojny 2005, Shen 2007a*].

La dispersión y distribución final de los nanorrefuerzos en la matriz de los materiales compuestos curados coincide con la que se logra alcanzar una vez aplicadas las diferentes etapas del proceso de dispersión. Aunque durante el inicio del curado, antes de la gelificación, se puede producir cierta decantación o reaglomeración de los nanorrefuerzos, para la discusión de las propiedades antes y durante el curado, se ha considerado que el grado de dispersión es el mismo que el observado en los materiales curados.

V.1.2. Efecto de los CNTs y CNFs en la resina sin curar

La adición de nanofibras y nanotubos de carbono provoca un aumento de la viscosidad del DGEBA (figura IV.19). Como cabía esperar, y ya había sido observado por otros investigadores [*Ma 2008, Song 2005*], la viscosidad aumenta con el contenido

de CNF o CNT. La viscosidad de un fluido está relacionada con su tensión superficial, que a su vez influye en el mojado sobre una superficie. Queimada y colaboradores encontraron una relación lineal entre el logaritmo de la tensión superficial y el inverso de la viscosidad de n-alcanos [Queimada 2004]. Sin embargo, en este caso, la viscosidad de las mezclas de DGEBA con nanorrefuerzos de carbono no está relacionada con su tensión superficial, ya que la viscosidad aumenta mientras que la tensión superficial en general disminuye ligeramente, igual que los ángulos de contacto (figura IV.56, tabla IV.25).

La energía de activación, en general, disminuye al añadir CNFs o CNTs al monómero epoxídico (tablas IV.6. y IV.7). Esto está asociado con el aumento de conductividad térmica en el material, que hace que se distribuya más rápidamente la energía por toda la mezcla, haciendo que sea necesario un aporte térmico menor para conseguir la energía necesaria para que las cadenas poliméricas empiecen a fluir.

Para un mismo material, al aumentar su viscosidad se espera que la mojabilidad empeore, pero esto no tiene porque cumplirse cuando la naturaleza del material cambia, como ocurre al añadir nanofibras o nanotubos de carbono al DGEBA. Los resultados mostrados en las figuras IV.15 y IV.18 y la tabla IV.25 revelan que, aunque los materiales compuestos nanorreforzados tienen mayor viscosidad que el DGEBA, su mojabilidad es mejor. Fu y colaboradores obtuvieron una mejora de la mojabilidad al añadir nanofibras de carbono funcionalizadas a una resina epoxi, que atribuyen a la interacción de los grupos funcionales de las CNFs con la resina epoxi [Fu 2010]. En este caso, solamente se encuentran funcionalizados los nanotubos, por lo que el descenso del ángulo de contacto al añadir nanofibras de carbono al DGEBA tiene que tener otra explicación. La razón puede ser el tamaño nanométrico de los refuerzos que favorece el mojado de la superficie del material compuesto, especialmente con aquellos tratamientos superficiales que originan menor rugosidad.

V1.3. Estudio del proceso de curado

La adición de nanotubos y nanofibras de carbono retrasa la reacción de curado del sistema epoxídico DGEBA/DDM (tablas IV.8 y IV.11). Los contenidos más bajos de ambos nanorreforzos provocan un importante aumento de la temperatura de pico, mientras que un aumento del contenido de nanotubos sitúa el pico de reacción en una temperatura intermedia. El retraso de la reacción de curado se debe principalmente al aumento de viscosidad, que reduce la movilidad de los reactivos. Por otra parte, los grupos amino de los nanotubos, que están funcionalizados, pueden actuar como agentes de curado y facilitar la reacción epoxi/amina primaria, aumentando la temperatura de pico. Esta puede ser la causa de que el curado del material E-0.25NT presente una temperatura de pico intermedia entre la resina sin reforzar (E-0) y el material compuesto E-0.1NT.

La entalpía de la reacción de curado, en general, disminuye con la adición de nanorreforzos al sistema DGEBA/DDM (tablas IV.8 y IV.11). En los materiales compuestos reforzados con CNTs, se ha comprobado que esto no se debe a una pérdida de estequiometría por el exceso de grupos amino debido a la funcionalización de los nanotubos. Diferentes análisis realizados permiten afirmar que la causa más probable para la disminución de ΔH_p es la adsorción de alguno de los componentes de la resina en el interior de los nanorreforzos. Esto hace que se reduzca el número de reacciones epoxi/amina que se producen, provocando una disminución de entalpía de la reacción de curado. El aumento de la cantidad de aglomerados en los materiales compuestos con mayores contenidos de nanorreforzos hace que exista menos superficie de los mismos en contacto con la resina, por lo que la adsorción es menor, lo que provoca una recuperación de ΔH_p .

Los materiales compuestos nanorreforzados E-0.25NF y E-0.1NT, que son los que tienen mayor temperatura de pico y menor conversión, son los que han alcanzado una menor conversión cuando la velocidad de reacción es máxima (tablas IV.10 y IV.12). Esto está relacionado con la disminución de la constante autocatalítica de la reacción de

curado, que se ha determinado en el estudio de la cinética de curado de los materiales compuestos nanorreforzados con CNTs.

V.1.4. Influencia del tratamiento de precurado

Las medidas de viscosidad y curado dinámico de las mezclas DGEBA/CNT sin precurar y precuradas han demostrado que el proceso de precurado cumple su objetivo de provocar la reacción de los grupos amino de los nanotubos con los grupos oxirano del DGEBA (tablas IV.7 y IV.11 y figuras IV.18 y IV.26). Este tratamiento provoca un aumento de viscosidad, debido a que los nanotubos se han enlazado a las cadenas de DGEBA, reduciendo su movilidad. Además, las mezclas precuradas tienen mayor energía de activación que las mezclas sin precurar, siendo más difícil mover las cadenas de DGEBA cuando tienen nanotubos de carbono enganchados en sus extremos. Esta reacción hace que, al añadir el entrecruzante, haya menos grupos epoxi disponibles, lo que reduce la entalpía de la reacción de curado con respecto a la de los materiales compuestos sin precurar. Por otra parte, las micrografías adquiridas con FEG-SEM han permitido comprobar que, al producirse la reacción de precurado, se mejora tanto la dispersión de los nanotubos en la resina epoxi como la intercara entre ambos (figura IV.30). Por este motivo, se ha llevado a cabo el tratamiento de precurado en todos los materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono.

V.1.5. Influencia de los CNTs y CNFs en la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea se ha determinado utilizando dos técnicas experimentales diferentes: DSC y DMTA. Los valores de T_g varían en función del método de ensayo y el criterio utilizado. La temperatura de transición vítrea se detecta por DSC como un cambio pronunciado de pendiente en el termograma, que se produce por el cambio de capacidad calorífica del material al pasar del estado vítreo al

elastomérico. En cambio, la T_g se detecta por DMTA como un cambio en el comportamiento viscoelástico del material. De los diferentes criterios que se pueden seguir para determinar la temperatura de transición vítrea a partir de los datos obtenidos en un ensayo de DMTA, el utilizado en este caso, que es la temperatura correspondiente al valor máximo de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$), es el que proporciona los valores más elevados de T_g [Ehrenstein 2004]. En general, la temperatura de transición vítrea determinada por DSC es muy similar a la determinada por DMTA como el máximo del módulo de pérdidas, que siempre es inferior a la temperatura del máximo de $\tan \delta$. Esto justifica la diferencia en los valores de T_g que se mostraron en las tablas IV.15 y IV.16. A pesar de que los valores son distintos, en la figura V.1 se puede observar que las tendencias son las mismas.

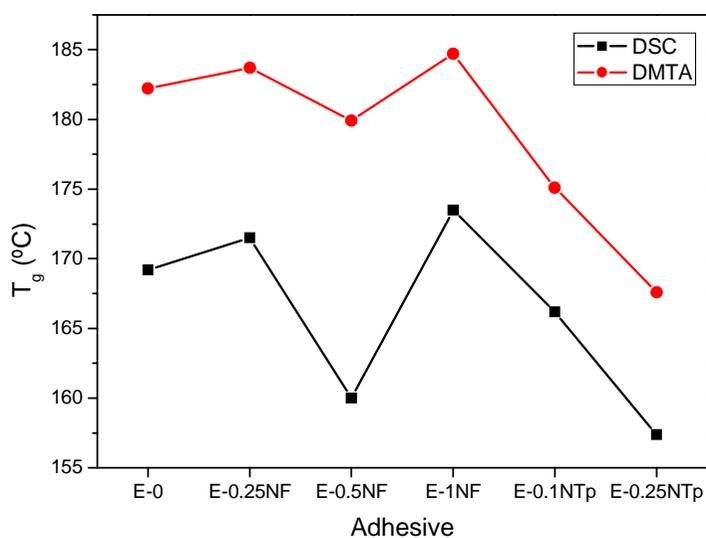


Figure V.1. Comparison of glass transition temperature obtained by DSC and DMTA.

Para un mismo material, la entalpía de reacción está relacionada con el grado de entrecruzamiento, de forma que al aumentar ΔH_p , mayor es el grado de entrecruzamiento y la conversión, por lo que T_g también aumenta. En los materiales compuestos esta relación no se cumple, ya que los nanorrefuerzos, además de influir en

la reacción de curado, también pueden modificar la temperatura a la que se produce la transición del estado vítreo al estado elastomérico.

La adición de nanotubos de carbono provoca una disminución progresiva de la temperatura de transición vítrea debido a diferentes factores, como son el menor entrecruzamiento de la red polimérica y la presencia de defectos. Además, la reacción de los grupos amino de los nanotubos con el DGEBA crea un región interfacial que puede impedir que la resina intercambie energía con el sistema exterior [Shen 2007b]. Esto provoca una disminución de la T_g , ya que se consigue acumular la energía necesaria para que empiecen a producir movimientos cooperativos de las cadenas poliméricas a menor temperatura. Esta disminución de T_g coincide con la disminución del módulo de almacenamiento en estado elastomérico (tabla IV.16), que indica un aumento del peso molecular de segmentos de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento de la red, o lo que es lo mismo, una disminución del grado de entrecruzamiento.

En los materiales compuestos reforzados con nanofibras, la peor dispersión de estos nanorrefuerzos y el hecho de que no estén funcionalizados hacen que tengan menor influencia en la reacción de curado. En el caso de la T_g , puede ocurrir lo mismo, es decir, que las CNFs no tengan mucha influencia en la temperatura a la que se produce la transición de estado vítreo a elastomérico, o bien puede ocurrir que participen efectos que se contrarrestan: una disminución de T_g por los defectos provocados por el elevado contenido de nanorrefuerzos y un incremento por el impedimento estérico de las nanofibras, que en el caso de estos materiales compuestos sí es significativo debido a los elevados contenidos añadidos, con respecto a los CNTs.

V.1.6. Influencia de los CNTs y CNFs en las propiedades mecánicas

El módulo de almacenamiento en estado vítreo de la resina epoxi aumenta con la adición de nanorrefuerzos, especialmente con los CNTs, debido a que están mejor dispersos en la matriz y tienen mejores propiedades. Además, estos nanorrefuerzos

están funcionalizados, lo que hace que la transferencia de tensión de la matriz a los nanorrefuerzos sea más efectiva. El módulo de Young, en cambio, sólo aumenta significativamente con 0,25 % CNF. Los valores de ambas propiedades (E'_G y E) son bastante similares, aunque los efectos de los nanorrefuerzos cambian. El hecho de que E'_G y E no tengan el mismo valor para cada material, y las tendencias en los materiales compuestos nanorreforzados sean diferentes, se debe a que representan diferentes características del material y han sido determinados a diferente velocidad y modo de aplicación de la carga. El módulo de almacenamiento representa la rigidez de un material viscoelástico, y es proporcional a la energía almacenada durante un ciclo de carga, mientras que el módulo de Young es la rigidez de un material elástico.

En general, el valor medio de la resistencia a tracción disminuye ligeramente en los materiales compuestos, por la presencia de aglomerados y defectos en el material, lo que hace que también se produzca un ligero descenso del valor medio de la deformación a rotura (tabla IV.17). Sin embargo, teniendo en cuenta las desviaciones estándar, se puede considerar que ambas propiedades se mantienen prácticamente constantes. En el material compuesto reforzado con 0,25 % CNF, se produce un incremento del 23 % de la resistencia a tracción, que está asociado a un cambio en la superficie de fractura (figura IV.36).

La razón por la cual las propiedades a tracción de los materiales compuestos nanorreforzados son prácticamente las mismas que las de la resina sin reforzar es que la presencia de aglomerados actuando como concentradores de tensión contrarresta el efecto reforzante de los nanorrefuerzos bien dispersos en la matriz.

V.1.7. Influencia de los CNTs y CNFs en la resistividad eléctrica

La adición de nanofibras o nanotubos de carbono a la resina epoxi provoca una disminución de su resistividad eléctrica de varios órdenes de magnitud (figura IV.40). En este caso, la heterogénea distribución de los nanorrefuerzos es una característica favorable, que ayuda a la formación de caminos conductores. A pesar de que los

nanotubos de carbono están funcionalizados, lo que suele perjudicar su conductividad eléctrica [Gojny 2006, Lafdi 2008, Ma 2007], estos nanorrefuerzos dan lugar a una mayor reducción de la resistividad. Esto se debe a la mayor conductividad eléctrica y mayor relación de forma de los nanotubos con respecto a las nanofibras.

Los valores de resistividad obtenidos son bastante bajos en comparación con otros resultados encontrados en la bibliografía. La resistividad del material compuesto reforzado con 0,25 % CNF es dos órdenes de magnitud inferior a la obtenida por Allaoui y colaboradores utilizando el mismo contenido de nanofibras y partiendo de una resina de menor resistividad [Allaoui 2008]. Choi y colaboradores necesitaron añadir un 5 % en masa para conseguir alcanzar el mismo valor de resistividad [Choi 2005].

Utilizando nanotubos de carbono como refuerzo, Ma y colaboradores obtuvieron una resistividad de $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ añadiendo un 0,5 % en masa de nanotubos de pared múltiple sin funcionalizar [Ma 2007], mientras que Gojny y colaboradores sólo consiguieron una resistividad de $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ con un material compuesto de matriz epoxi con 0,3 % MWCNT-NH₂ y del orden de $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ con el mismo contenido de nanotubos sin funcionalizar [Gojny 2006]. La causa de estos buenos resultados puede ser la buena dispersión de los nanorrefuerzos y su adecuada distribución en la matriz polimérica.

Los niveles de resistividad alcanzados permiten que todos los materiales compuestos nanorreforzados sean capaces de disipar cargas estáticas (ver figura I.13). Aunque ninguno de ellos tiene una conductividad eléctrica suficientemente alta para producir apantallamiento electromagnético ($\approx 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ [Ma 2010]), el material compuesto con 0,25 % CNTs, con una resistividad de $5\cdot 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$, se encuentra muy próximo a ese valor.

V.1.8. Envejecimiento de la resina epoxi e influencia de los nanorrefuerzos en la durabilidad

Tanto los nanotubos como las nanofibras de carbono provocan una reducción de la cantidad de agua absorbida por la resina epoxi una vez alcanzada la saturación (figura IV.42, tabla IV.18). Esto puede deberse a que estos nanorrefuerzos ocupan parte del volumen libre de la resina y, además, entorpecen el avance del agua, obligando a las moléculas a desviarse y dando lugar a caminos tortuosos con mayor recorrido. Esto también hace que, en general, disminuya el coeficiente de difusión de los materiales compuestos. Sólo la resina con 0,5 % CNF, tiene el mismo valor de esta propiedad que la resina sin reforzar. Como se puede observar en la figura IV.43.a, este material compuesto nanorreforzado alcanza antes el estado de saturación, por lo que tiene más tiempo que los demás materiales para que el agua enlazada tipo I, unida por un único puente de hidrógeno a la resina, se transforme en agua enlazada tipo II, con múltiples conexiones [Zhou 1999a]. Ésta es probablemente la causa de que este material (E-0.5NF) experimente la mayor recuperación de propiedades mecánicas observada en las figuras IV.50.a y IV.51.a.

En la figura V.2, se comparan la entalpía de la reacción de curado (ΔH_p), la temperatura de transición vítrea inicial (T_g) y la absorción de agua en saturación (M_s). Como se puede observar, una disminución de ΔH_p provoca una disminución de M_s . En principio, una red polimérica con mayor grado de entrecruzamiento debería absorber menos agua, aunque Nogueira y colaboradores ya había observado lo contrario [Nogueira 2001]. Sin embargo, como ya se ha comentado en la sección V.1.5, en estos materiales compuestos nanorreforzados no existe una relación directa entre ΔH_p y T_g , y ésta última es un mejor indicador del grado de entrecruzamiento de la red. De hecho, en la misma figura V.2 se comprueba que en los materiales reforzados con CNFs, al aumentar T_g disminuye la absorción de agua. En los materiales compuestos con CNTs, tanto los valores de T_g como los de M_s son inferiores a los de la resina sin reforzar, lo que confirma la compleja influencia de los nanorrefuerzos en la resina DGEBA/DDM, provocando diferentes fenómenos que en muchas ocasiones tienen efectos contrarios.

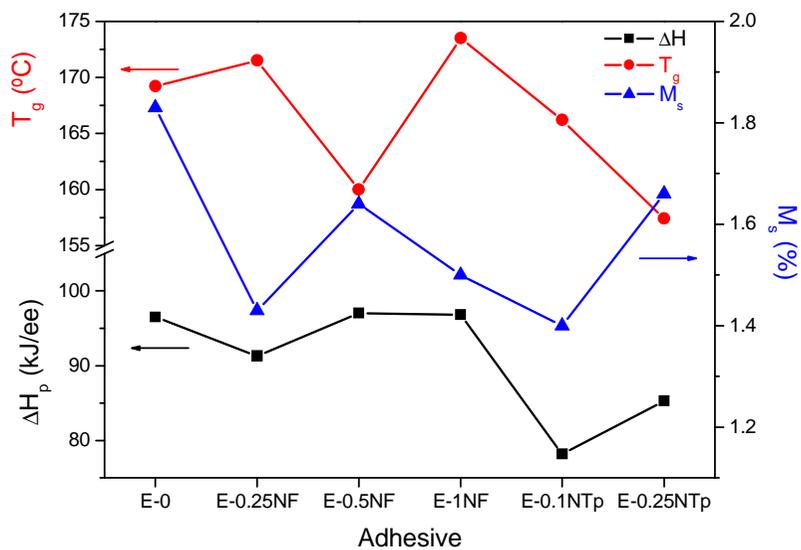


Figure V.2. Comparison of different properties of the adhesives: T_g , ΔH_p and M_s .

V.2. UNIONES ADHESIVAS

V.2.1. Efecto del tratamiento superficial

En función del tratamiento superficial aplicado a los sustratos se han obtenido diferentes propiedades superficiales, que influyen en la resistencia, tenacidad y durabilidad de las uniones adhesivas.

El tratamiento con tejido pelable genera una superficie con una elevada rugosidad media, causada por picos y valles de gran altura y profundidad, respectivamente. Esta rugosidad, unida al incremento de grupos apolares en la superficie provocado por la utilización de un tejido de poliéster, hace que la componente dispersiva de la energía superficial sea la más elevada de los tres tratamientos superficiales aplicados sobre los laminados epoxi/fibra de carbono (figura IV.14). Sin embargo, la densidad de picos y curvatura de los mismos tienen valores muy pequeños (tabla IV.4). Esto da lugar a una mala adhesión en la intercara adhesivo/sustrato, lo que provoca un modo de fallo de estas uniones principalmente adhesivo. Como consecuencia, se obtienen los valores más bajos de resistencia y energía de fractura, a pesar del gran aumento de superficie disponible para la unión con respecto a una superficie plana, mucho mayor que el provocado por los tratamientos de granallado y plasma (tabla V.1).

Table V.1. Mechanical properties of adhesive joints with E-0.

Property	Surface treatment		
	Peel ply	Grit blasting	Plasma
LSS (MPa)	8.6 ± 0.6	11.9 ± 0.8	14.6 ± 1.3
G _{IC-DCB} (J/m ²)	84.9 ± 24.0	217.8 ± 44.3	166.1 ± 18.4

El granallado origina superficies con rugosidad media, con la ventaja respecto al *peel ply* de una densidad de picos mucho más elevada. Esto hace que, a pesar de que la energía superficial tenga el valor más bajo, se produzca un cambio en el modo de fallo, que pasa a ser mixto adhesivo/delaminación en las uniones a solape simple y mixto delaminación/cohesivo en el adhesivo en las uniones DCB. Como consecuencia, se obtiene un valor de resistencia intermedio y el valor más elevado de energía de fractura en modo I.

El tratamiento de los laminados con plasma atmosférico da lugar a las uniones más resistentes. Esto se debe a la elevada componente polar de la energía superficial. La rugosidad es muy baja y el ángulo de contacto del adhesivo sobre esta superficie es el más elevado, pero, como se puede observar en la figura V.3, la componente polar de la energía superficial es la característica superficial de mayor influencia en la resistencia de las uniones adhesivas. En cambio, el valor de G_{IC} que se obtiene es intermedio entre los obtenidos con *peel ply* y granallado. Esto indica que, en la resistencia a cizalladura de las uniones de laminados epoxi/fibra de carbono, los principales mecanismos de adhesión son la adsorción y el enlace químico, mientras que el anclaje mecánico predomina en la energía de fractura en modo I.

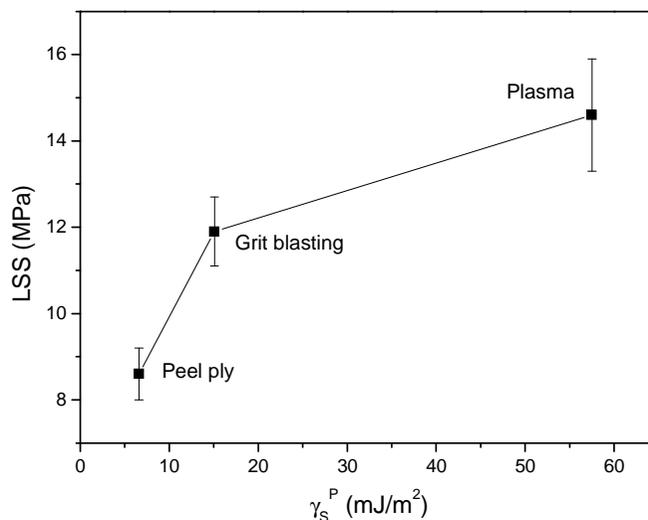


Figure V.3. Relation between the polar surface energy of the laminates and the lap shear strength of the joints with adhesive E-0.

En tabla V.2, se resumen los modos de fallo obtenidos en los dos tipos de uniones ensayadas en función del tratamiento superficial. Tanto en las uniones a solape simple como DCB, al aumentar el porcentaje de delaminación aumenta el valor de la propiedad medida, de forma que el tratamiento atmosférico proporciona las uniones más resistentes a cizalladura mientras que el granallado da lugar a las uniones con mayor energía de fractura en modo I.

Table V.2. Failure mode of adhesive joints with E-0.

Type of joint	Surface treatment		
	Peel ply	Grit blasting	Plasma
Single lap	100 % adhesive	50 % adhesive 50 % delamination	100 % delamination
DCB	100 % adhesive	50 % cohesive 50 % delamination	95 % cohesive 5 % delamination

V.2.2. Efecto de la adición de nanorrefuerzos al adhesivo DGEBA/DDM

Como se puede observar en la figura V.4, el tratamiento superficial tiene más influencia en la resistencia de las uniones que la adición de nanorrefuerzos al adhesivo. Los adhesivos con CNF y CNT provocan ligeros cambios en el modo de fallo de estas uniones, pero esto no es suficiente para incrementar la resistencia a cizalladura. Se ha comprobado que no existe relación directa entre los ángulos de contacto de los adhesivos (tabla IV.25) y la resistencia de las uniones, por tanto ésta no aumenta aunque mejore la mojabilidad.

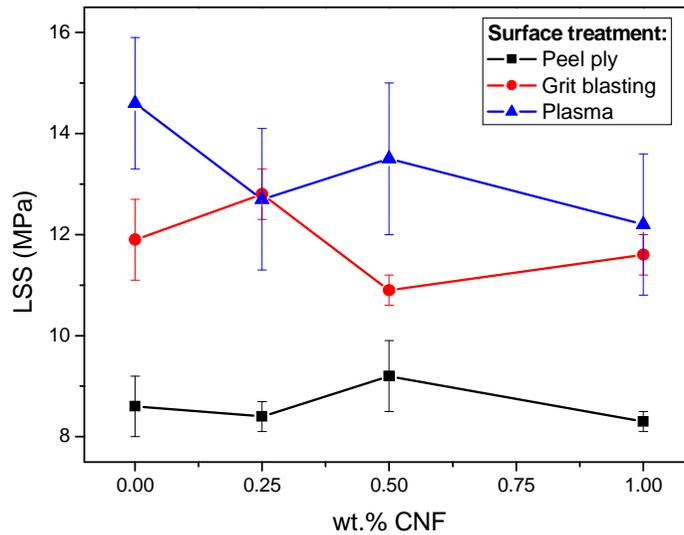


Figure V.4. Lap shear strength of adhesive joints modified DGEBA/DDM adhesive: effect of CNF content and surface treatment of the laminates.

En las uniones DCB, la modificación del adhesivo tiene un mayor efecto (figura V.5), incrementando la energía de fractura incluso en los casos en los que no hay cambios en el modo de fallo macroscópico. Esto demuestra la importancia del modo de aplicación de la carga en las propiedades de las uniones. Mientras que en modo II (cizalladura) ni los nanotubos ni las nanofibras de carbono afectan significativamente a la unión, en modo I su adición provoca una importante mejora del comportamiento de la unión, a pesar de que las propiedades mecánicas de los adhesivos apenas varían.

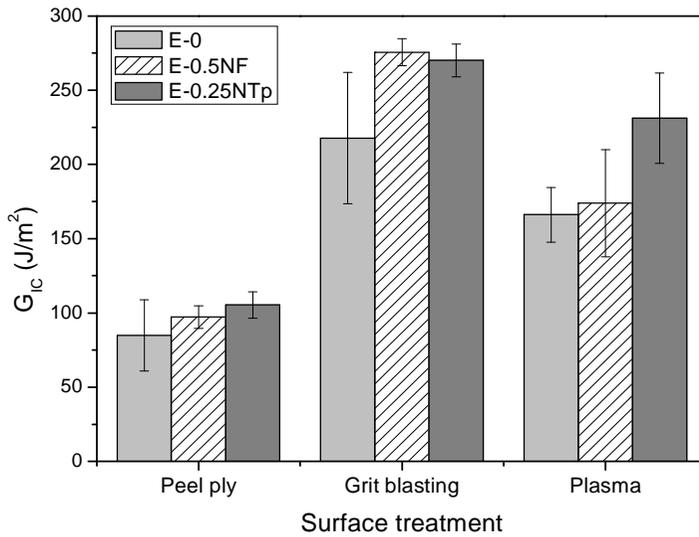


Figure V.5. Mode I adhesive fracture energy calculated using the corrected beam theory, as a function of adhesive composition and surface treatment of the laminates.

V.2.3. Durabilidad de las uniones adhesivas

Como se puede observar en la figura V.6, tras 800 horas de envejecimiento hidrotérmico en cámara climática, las uniones cuyos sustratos han sido tratados con *peel ply* presentan la mayor resistencia a cizalladura, mientras que los tratamientos de granallado y plasma presentan peor durabilidad.

En los laminados tratados mediante granallado, la capa de resina de la superficie es muy delgada, pudiéndose observar incluso algunas fibras de carbono en la superficie. Tras el envejecimiento, el fallo de estas uniones ha pasado de mixto adhesivo/delaminación a delaminación, lo que indica que la humedad ha perjudicado la intercara matriz/refuerzo del laminado.

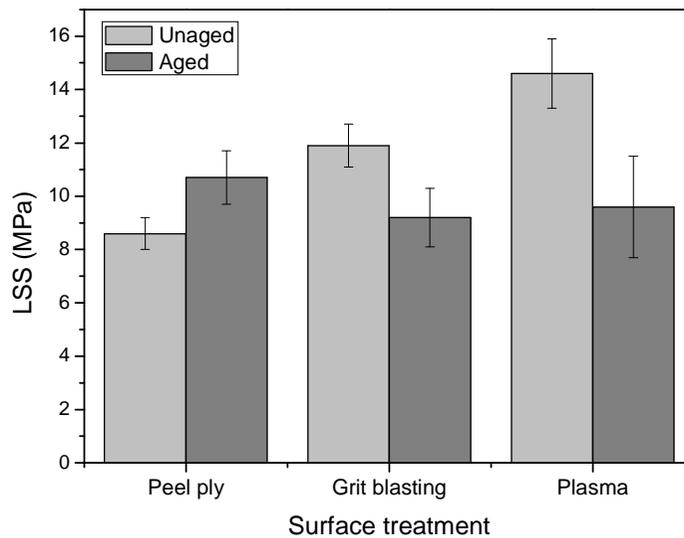


Figure V.6. Lap shear strength of adhesive joints before ageing and after 800 h of hydrothermal ageing.

En las uniones de sustratos a los que se ha aplicado un tratamiento de plasma atmosférico, el fallo ha pasado de producirse inicialmente en las primeras capas del laminado, a tener una pequeña proporción de fallo adhesivo, a través de la intercara adhesivo/sustrato, tras el proceso de envejecimiento. Dado que la capa de resina en la superficie del laminado era igual de delgada que en los sustratos granallados, la degradación de la intercara fibra/matriz del laminado ha debido ser la misma en ambos casos. Sin embargo, con el tratamiento de plasma, la aparición de zonas de fallo adhesivo indica que la resistencia en esta intercara adhesivo/sustrato también ha empeorado. Según Kinloch, la degradación de uniones adhesivas debido al ataque ambiental es más acusada en los adherentes de alta energía superficial [Kinloch 1990]. La explicación que da Bowditch para este hecho es que en uniones en las que la adhesión se debe principalmente a la acción de fuerzas de van der Waals, como ocurre cuando los sustratos han sido tratados mediante plasma, el agua puede producir un desplazamiento del adhesivo [Bowditch 1996]. Esto justifica la mayor pérdida de resistencia tras el envejecimiento, con respecto a las uniones de sustratos granallados.

Los laminados tratados con un tejido pelable presentan en su superficie una última capa de resina epoxi más gruesa que en los otros casos. Esta capa de resina obliga al agua a hacer un mayor recorrido para llegar desde la intercara adhesivo/sustrato hasta la fibra de carbono. El envejecimiento de estas uniones ha provocado un aumento de su resistencia a cizalladura. Como el modo de fallo sigue siendo principalmente adhesivo, esto indica que la resistencia de la intercara adhesivo/sustrato ha aumentado. Además, la intercara fibra/matriz del sustrato no se ha debilitado tanto como en los casos anteriores, ya que de lo contrario el fallo habría sido totalmente cohesivo con valores de resistencia similares a los de las uniones tratadas mediante granallado y plasma. Esto puede deberse al mayor grosor de la capa superficial de resina del laminado, que dificultó la llegada del agua hasta el interior del laminado. Bénard y colaboradores estudiaron el efecto del espesor de la última capa de polímero en la resistencia de uniones adhesivas antes y después de un proceso de envejecimiento térmico, y concluyeron que una capa de polímero más gruesa contribuye a aumentar la durabilidad de las uniones adhesivas [Bénard 2007b]. Esto explicaría la mejor durabilidad obtenida en uniones tratadas mediante *peel ply* con respecto a los tratamientos de granallado y plasma.

Con respecto al efecto de los nanorrefuerzos, la menor cantidad de agua absorbida por los nanocompuestos en comparación con la resina sin reforzar, hace que las uniones con adhesivos nanorreforzados tengan mejor durabilidad (tabla V.3).

Table V.3. Variation of LSS of adhesive joints after hydrothermal ageing for 800 h.

Adhesive	Surface treatment		
	Peel ply	Grit blasting	Plasma
E-0	+24.4 %	-22.7 %	-34.2 %
E-0.5NF	+35.9 %	+6.4 %	-30.4 %
E-0.25NTp	+23.9 %	+15.7 %	-18.0 %

V.2.4. Uniones adhesivas con adhesivos comerciales

El efecto de los diferentes tratamientos superficiales aplicados no depende de la formulación del adhesivo epoxi aplicado (figura IV.97). De hecho, es interesante destacar que los resultados obtenidos con la formulación básica DGEBA/DDM son muy similares a los obtenidos con los adhesivos comerciales.

Con respecto a la modificación del adhesivo Hysol 9492 mediante la adición de nanotubos de carbono, se ha comprobado que el efecto en la resistencia a cizalladura es el mismo que al modificar la resina epoxi DGEBA/DDM (figura V.7).

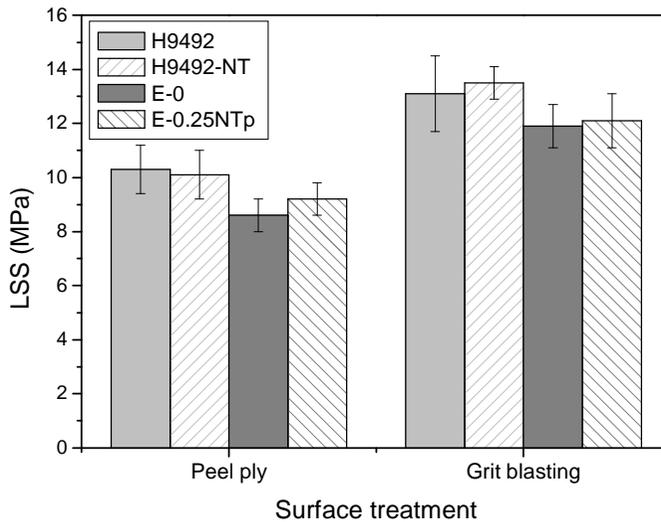


Figure V.7. Lap shear strength of adhesive joints with commercial and basic epoxy adhesives modified with carbon nanotubes.

CAPÍTULO VI:

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo de investigación han permitido extraer una serie de conclusiones sobre el refuerzo de resinas epoxi con nanofibras o nanotubos de carbono y su posterior aplicación como adhesivo. Con respecto a los materiales compuestos nanorreforzados las principales son:

- La adición de nanofibras o nanotubos de carbono al monómero epoxi provoca un incremento de su viscosidad que limita el contenido máximo que se puede añadir de estos nanorrefuerzos. Este aumento de la viscosidad provoca un retraso en la reacción de curado que, en el material compuesto con mayor contenido de nanotubos, está en parte contrarrestado por el efecto acelerante de los grupos amino de los mismos.
- Los dos tipos de nanorrefuerzos utilizados adsorben moléculas reactivas precursoras, reduciendo la entalpía de la reacción de curado, especialmente en los materiales compuestos con menor cantidad de aglomerados (contenidos inferiores de nanorrefuerzos).
- El efecto global de los nanotubos y nanofibras de carbono en la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi es complejo, existiendo diferentes efectos parciales que se contrarrestan. El resultado es una disminución progresiva de la temperatura de transición vítrea, al aumentar el contenido de nanotubos de

carbono, y una variación que no sigue ningún patrón al añadir nanofibras de carbono.

- El módulo de almacenamiento de los materiales compuestos nanorreforzados en estado vítreo es mayor que el de la resina epoxi sin reforzar, lo que indica una mejora de su comportamiento viscoelástico. En estado elastomérico, se produce, en general, una disminución de esta propiedad, lo que indica un menor grado de entrecruzamiento de la matriz.
- Las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos nanorreforzados son, en general, muy similares a las de la resina sin reforzar. Esto se debe a que la presencia de aglomerados, que actúan como concentradores de tensión, contrarresta el efecto reforzante y rigidizador de los nanorrefuerzos que se encuentran bien dispersos en la resina.
- La resistividad eléctrica de la resina epoxi disminuye 4 órdenes de magnitud al añadir un 0,5 % CNF y 7 órdenes de magnitud con 0,25 % CNT. Los valores obtenidos permiten que estos materiales compuestos nanorreforzados tengan la capacidad de disipar cargas electrostáticas.
- La adición de nanofibras o nanotubos de carbono mejora la durabilidad de la resina epoxi, reduciendo tanto la cantidad máxima de agua absorbida como el coeficiente de difusión de la misma. La pérdida de propiedades mecánicas a tracción es, en la mayoría de los casos, menos acusada en los materiales compuestos que en la resina sin reforzar, produciéndose incluso alguna mejora tras dos meses de envejecimiento.
- El tratamiento de precurado favorece la reacción de los grupos amino de los nanotubos de carbono con los grupos oxirano del monómero epoxídico. Esto permite conseguir una mejor dispersión de estos nanorrefuerzos y una mayor adhesión en la intercara refuerzo/matriz.
- El método optimizado para fabricar los materiales compuestos nanorreforzados permite alcanzar un nivel de dispersión que, aunque heterogénea, es suficiente

para lograr transferir propiedades eléctricas y mecánicas de los nanorrefuerzos de carbono a la matriz epoxi para su posterior uso como adhesivo.

Con respecto a las uniones adhesivas, se han extraído las siguientes conclusiones:

- De los tres tratamientos superficiales aplicados a los laminados epoxi/fibra de carbono, la utilización de un tejido pelable es el que ha dado peores resultados, ya que proporciona los valores más bajos de resistencia y energía de fractura y, además, provoca el fallo de las uniones a través de la intercara adhesivo/sustrato. Los tratamientos de granallado y plasma dan lugar a la mayor energía de fractura y resistencia a cizalladura, respectivamente. En las uniones de sustratos con estos tratamientos superficiales predomina el fallo cohesivo, tanto en las primeras capas del laminado como en el adhesivo.
- La adición de nanorrefuerzos al adhesivo epoxi provoca una importante mejora de la energía de fractura y, en general, de la durabilidad de las uniones adhesivas sin perjudicar su resistencia a cizalladura. La principal causa es, por una parte, la aparición de nuevos mecanismos de consumo de energía, como la extracción de fibra (*pull out*) o el puenteo de grietas (*bridging*), y, por otra parte, la reducción en la cantidad de agua absorbida por los adhesivos.
- Al igual que ocurre con la formulación epoxídica básica, la adición de nanotubos de carbono a un adhesivo comercial tampoco afecta a la resistencia a cizalladura de las uniones. Es necesario analizar el efecto causado en otras propiedades y optimizar, para este caso, el procedimiento de dispersión de los nanotubos.

En resumen, la principal conclusión de esta investigación es que se ha conseguido modificar un adhesivo epoxi mediante la adición de nanofibras o nanotubos de carbono de forma que aumentan simultáneamente la conductividad eléctrica, hasta permitir la disipación de cargas electrostáticas, y la energía de fractura de uniones de laminados epoxi/fibra de carbono (hasta un 40 % de incremento). Estas mejoras se han obtenido sin perjudicar la resistencia a cizalladura de las uniones adhesivas y manteniendo las

CONCLUSIONES

propiedades mecánicas a tracción de los adhesivos nanorreforzados, con respecto a una formulación epoxi básica sin modificar.

CAPÍTULO VII:

TRABAJO FUTURO

Los resultados obtenidos permiten abrir diferentes vías para continuar con la investigación realizada. A continuación se resumen algunas de ellas:

- Investigar la durabilidad de las uniones adhesivas en distintos medios agresivos a los que puedan estar sometidas en diferentes aplicaciones (por ejemplo, ambientes marinos), analizando la influencia de diferentes parámetros, como el tiempo de exposición o las condiciones de envejecimiento.
- Mejorar las propiedades de las uniones adhesivas mediante la optimización de las características superficiales de los laminados con diferentes tratamientos. Una de las opciones es optimizar las variables experimentales del tratamiento mediante plasma, que es uno de los que aportan mejores resultados. Otra posibilidad es combinar la utilización de un tejido pelable con el tratamiento mediante plasma, obteniendo simultáneamente elevados valores de rugosidad (*peel ply*) y energía superficial (plasma).
- Evaluar el efecto de la modificación de un adhesivo epoxi comercial en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Será necesario desarrollar un procedimiento de fabricación adaptado a la elevada viscosidad de este adhesivo, que no requiera la utilización de disolventes para reducir la porosidad originada por la deficiente eliminación del mismo y que, al mismo tiempo, facilite la implantación del proceso a nivel industrial. Este procedimiento

debería permitir, además, la adición de contenidos más elevados de nanofibras o nanotubos de carbono obteniendo un elevado grado de dispersión de los mismos. También se debería estudiar la viabilidad de modificar adhesivos comerciales con otros formatos, como podrían ser adhesivos en película (*film*) o en pasta monocomponente.

- Analizar el efecto de la modificación de adhesivos epoxi mediante la adición de nanofibras o nanotubos de carbono en la unión de otro tipo de sustratos. Estos sustratos podrían ser aleaciones ligeras de base aluminio o titanio, por ejemplo. También se plantea estudiar su aplicación en uniones mixtas metal/laminado de fibra de carbono.

CHAPTER VIII: **EXTENDED ABSTRACT**

VIII.1. INTRODUCTION

Adhesive joints are a very interesting alternative to mechanical joints in the building of structures based on carbon fibre reinforced polymers (CFRP). Mechanical joints have several drawbacks, especially for joining this kind of materials. The most important is the stress concentration created around the holes required for the placement of the mechanical fasteners. Adhesive joints have also some drawbacks, such as the need in most cases of performing surface treatments on the adherends or the poor durability in hostile environments. However, they offer important advantages, such as the ability to join dissimilar materials, an improved stress distribution in the joint and an improvement in the appearance of the fastened structure [Kinloch 1990, Suárez 2000].

Among the different families of adhesives, epoxies are one of most used for joining epoxy matrix composites. They present good mechanical and chemical resistance, and, depending on the hardener and curing conditions, good thermal behaviour [May 1988]. Their main drawbacks are high brittleness and very high electrical resistivity. The second characteristic may be a requirement in some cases, but in others the electrical conductivity should be kept in structures made of conductive materials. There are several options to solve both drawbacks, such as the addition of elastomeric or inorganic particles to increase the toughness [Chikhi 2002], and the addition of metallic particles or carbon black to increase the electrical conductivity [Li 2006]. None of these

options is able to solve both problems at the same time. A new alternative which has been explored during the last years is the use of nanometric conductive particles, which could improve the mechanical and electrical behaviour of epoxy adhesives. Carbon nanofibres (CNF) and nanotubes (CNT) are an interesting option for this purpose.

Several researches have been published regarding the mechanical, electrical and thermal properties of epoxy nanocomposites with CNF or CNT [*Choi 2005, Gojny 2006, Ma 2007*]. The results obtained are not as good as it was expected, due to two main problems: 1) the difficulty of obtaining a good dispersion and homogeneous distribution of the nanoreinforcements in the polymer matrix, 2) the poor adhesion at the reinforcement/matrix interface, which makes it difficult to obtain an effective stress transfer from the matrix to carbon nanofibres or nanotubes. Mechanical stirring, ultrasonication and calandring are used to avoid the agglomeration of carbon nanoreinforcements in epoxy matrices, while different types of surface functionalization can be carried out in order to improve the adhesion at the reinforcement/matrix interface.

Despite the huge amount of work carried out regard the manufacturing and properties of these nanocomposites, their adhesive properties have not been studied in depth.

VIII.2. OBJECTIVES

The main goal of this research is to develop an epoxy adhesive reinforced with CNF or CNT in order to increase the adhesive fracture energy of carbon fibre/epoxy laminate joints without sacrificing their strength and allowing the dissipation of electrostatic charges. In order to achieve this aim, several stages have been carried out:

1. To characterize the morphology of carbon nanofibres and nanotubes before adding them to the epoxy adhesive, using electron microscopies.
2. To analyze the influence of three typical surface treatments applied in the aerospace industry (peel ply, grit blasting and atmospheric plasma) on the surface properties of carbon fibre/epoxy composites to improve adhesiveness.
3. To evaluate the effects of CNF and CNT addition on different properties of an epoxy resin:
 - Mixtures of epoxy monomer with CNFs or CNTs: analysis of the viscosity of these uncured samples and contact angle on the surface of substrates with different treatments.
 - Curing reaction: to analyze by differential scanning calorimetry (DSC), the effect of nanofiller addition on the enthalpy of the reaction, the peak temperature and curing kinetics.
 - CNF/epoxy and CNT/epoxy nanocomposites: to determine several properties of the developed nanoreinforced adhesive, such as glass transition temperature, tensile properties or electrical resistivity, and the effect of the dispersion degree of the nanoreinforcements in the epoxy on these properties.
 - Durability: study of water absorption and mechanical and thermal properties of the nanocomposites during hydrothermal ageing at 55 °C and 95 % RH.

- Pre curing: to propose a thermal treatment in order to promote the reaction of amino groups of the amino-functionalized carbon nanotubes are with epoxy monomer before adding the hardener.
4. To analyze the influence of the addition of carbon nanoreinforcements to the epoxy adhesives on the properties of adhesive joints, using as adherents carbon fibre/epoxy laminates with different surface treatments. Several tests will be carried out with the aim of determining the lap shear strength, mode I adhesive fracture energy and durability of adhesive joints.
 5. To modify a commercial epoxy adhesive by adding carbon nanotubes, in order to determine if the effect of CNT on the joint strength is the same as that obtained using a basic epoxy formulation.

VIII.3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

VIII.3.1. Materials

Adhesives:

- *Basic epoxy resin:* the epoxy monomer used was diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with 178 g/epoxy equivalent, the curing agent was 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM).
- *Commercial adhesives:* two-component commercial epoxy adhesives were used: Hysol 9492 and Hysol 9497. Their chemical composition is similar to the basic epoxy system DGEBA/DDM: part A (resin) is based on DGEBA and part B (hardener) has different amines. Table III.4 shows the values of some physical properties, provided by the manufacturer.

Carbon nanoreinforcements: carbon nanofibres, manufactured by Grupo Antolín, were produced by catalytic carbon vapour deposition (CCVD). Amino-functionalized multiwall carbon nanotubes were produced also via CCDV, by Nanocyl. Tables III.1 and III.2 collect the main properties of CNF and CNT, respectively, provided by the manufacturers.

Substrates: unidirectional carbon fibre/epoxy laminates manufactured by the Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (Spain) from unidirectional prepregs supplied by Hexcel. Because of availability reasons, two prepregs were used, both with the same tough epoxy matrix, named HexPly® 8552. The only difference is the type of carbon fibre: laminates used for single lap joints have the intermediate modulus carbon fibre HexTow® IM7, while laminates used for double cantilever beam (DCB) joints have the high strength carbon fibre HexTow® AS4. Table III.3 collects the main mechanical properties of the cured prepregs with both types of carbon fibres.

VIII.3.2. Surface treatment of the substrates

- Peel ply: a dry polyester peel ply (Release Ply C, manufactured by Airtech Europe Sarl) was placed over the last prepreg before curing. This ply was removed just before bonding to generate a rough surface free of contamination.
- Grit blasting: this process was carried out with a grit blaster using 220 grit alumina (diameter 60-70 μm). Three passes were applied maintaining the gun at a distance of 10-15 cm from the composite probe, with an incidence angle of 45° approximately. Then, grit blasted surfaces were swabbed with acetone.
- Atmospheric plasma treatment: it was carried out in Airbus facilities, using a plasma system supplied by PlasmaTreat, at 615 W of input power. The treatment was done after positioning the samples on a moving platform, which moved at a speed of 1.2 m/min below the plasma nozzle, keeping a distance from this nozzle to the composite surface of 7 mm.

VIII.3.3. Manufacturing of the nanocomposites

The procedure used was developed in the Department of Materials Science and Engineering of the Rey Juan Carlos University [*Prolongo 2008*]. It includes the addition of chloroform to decrease the viscosity of DGEBA, and mechanical stirring and ultrasonication to disperse properly the carbon nanofibres and nanotubes. Figure III.4 shows a scheme of this manufacturing procedure.

Only in the case of the nanocomposites with carbon nanotubes, a precuring stage was applied at a temperature of 130 °C for 1 h. This treatment was carried out after removing the solvent.

Unless otherwise specified, the hardener was added in stoichiometric ratio to DGEBA. The curing process was performed in two steps: 3 h at 150 °C and 1 h at 180 °C. In the case of the commercial adhesives (Hysol 9492 and Hysol 9497), curing conditions were 120 °C and 30 min.

Nanocomposites with several contents of CNF and CNT were manufactured. Table III.6 shows their composition and nomenclature used in this work.

VIII.4. RESULTS AND DISCUSSION

VIII.4.1. Adhesives

VIII.4.1.1. Dispersion of carbon nanofillers in the epoxy matrix

Carbon nanofibres and nanotubes are both, in the as-received state, forming clusters with a very high degree of entanglement and several micrometers in size (figures IV.1 and IV.4). The dispersion process has caused the reduction of the size of these agglomerates, leading to the separation of individual CNF and CNT. Thus, in the epoxy matrix nanocomposites coexist small agglomerates, of 0.5-2 μm in size, and individual nanofillers which are usually located closed to the agglomerates. On the fracture surfaces, it is more common to observe individual nanotubes than individual nanofibres (figures IV.28, IV.29, IV.65, IV.81.d, IV.81.f and IV.82). The reason of it is probably that CNFs are longer than CNTs and present a higher proportion of impurities (amorphous carbon and rest of metallic catalyst) which make them more compact and entangled being more difficult to separate them.

Carbon nanoreinforcements are thus not homogeneously distributed in the epoxy matrix. In some areas of the surfaces analyzed by scanning electron microscopy (SEM), no nanotubes or nanofibres were found, while in another areas there was a high concentration of these nanofillers, either well dispersed or agglomerated (figure IV.81.d).

Nanocomposites with higher CNF or CNT contents have more defects than those with lower nanofiller contents. On the one hand, the separation of individual CNT or CNF from the clusters is adversely affected by increased viscosity. This increase, on the other hand, makes also more difficult the evaporation of the solvent before the addition of the hardener. The result is the appearance of voids in the cured nanocomposites. Several researchers had already observed that, for a specific manufacturing procedure and type of nanofiller, there is an optimum content. Above it, the dispersion is worse and cured materials have more voids and defects

decreasing most of their properties, mainly the mechanical ones [Chen 2008, Gojny 2005, Shen 2007a].

The final dispersion and distribution of carbon nanofillers in the matrix of the cured nanocomposites is the same that it has been reached after the application of the different stages of the dispersion process. At the beginning of the curing process, before gelation, some settling or nanofiller reagglomeration could occur. However, for the discussion of the properties before and during cure it was considered that the degree of dispersion is the same as that observed in cured nanocomposites.

VIII.4.1.2. Effect of CNF and CNT on the uncured resin

The addition of carbon nanofibres and nanotubes causes an increase of the DGEBA viscosity (figure IV.19). As it was expected and has been already observed by other researchers [Ma 2008, Song 2005], viscosity increases with the nanofiller content. The viscosity of a liquid is related to their surface tension, which has also an influence on wetting of a surface. Queimada et al. found a lineal relation between the logarithm of the surface tension and the reciprocal viscosity for pure *n*-alkanes [Queimada 2004]. However, in this present case, the viscosity of DGEBA/CNF or DGEBA/CNT mixtures is not related to their surface tension; because the viscosity increases while surface tension, in general, slightly decreases, showing the same behaviour as the contact angles (figure IV.56, table IV.25).

The activation energy decreases with the addition of CNT or CNF to DGEBA (tables IV.6 and IV.7). This is related to the increase of thermal conductivity in the material, which improves the energy distribution through the sample, decreasing the amount of energy required by the polymer chain to begin to flow.

For the same material, the wettability is worse when the viscosity is higher. But this is not necessarily true when the material nature is modified. This is the case of the modification of DGEBA by adding CNF or CNT. Results shown in figure IV.56 and table IV.25 reveal that nanocomposites present higher viscosity but better

wettability than DGEBA. Fu et al. obtained an improvement in the wettability of an epoxy resin via the addition of functionalized carbon nanofibers. They attribute it to the interaction of functional groups of CNF with epoxy resin [Fu 2010]. In this case, only carbon nanotubes are functionalized, so there must be another explanation for the decrease of the contact angle. The reason may be the nanometric size of reinforcements, which promotes wetting of the composite material surface, mainly when the surface treatments applied create low roughness.

VIII.4.1.3. Study of the curing process

The addition of CNF and CNT delays the curing reaction of the epoxy system DGEBA/DDM (tables IV.8 and IV.11). Low nanofiller contents cause an important increase of the peak temperature, while a higher content of CNTs moves the peak temperature to an intermediate value. The retardation effect is mainly due to the increase of viscosity, which reduces the mobility of the components of the resin. On the other hand, amino groups on carbon nanotubes may act as a curing agent and make easier the epoxy/primary amine reaction, increasing the peak temperature. This may be the reason why the nanocomposite E-0.25NT presents a peak temperature value intermediate between the neat epoxy resin (E-0) and the nanocomposite E-0.1NT.

The enthalpy of the curing reaction decreases, in general, with the addition of carbon nanofillers to the system DGEBA/DDM. In the nanocomposites with CNTs, it was proven that the reason of this effect is not a loss of stoichiometry caused by the excess of amino groups due to CNT functionalization. Several analyses demonstrate that the most likely reason for the decrease of ΔH_p is the adsorption of some of the components of the epoxy resin by the nanofillers. This causes a reduction of the number of epoxy/amino reactions, being the consequence the decrease of the heat of reaction. The higher amount of agglomerates in nanocomposites with higher nanofiller contents reduces their surface in contact with the resin, decreasing the adsorption. This causes a recovery of ΔH_p .

The nanocomposites E-0.25NF and E-0.1NT, which present the highest peak temperature and the lowest enthalpy, are the ones which have reached the lowest conversion degree when the reaction rate is the maximum. This is related to the reduction of the autocatalytic constant of the curing reaction, which has been determined in the study of the cure kinetics of the nanocomposites with CNT.

VIII.4.1.4. Influence of the precuring treatment

The analyses of viscosity and curing reaction of the DGEBA/CNT mixtures with and without the precuring treatment have demonstrated that it fulfils its aim, causing the reaction between the amino groups on carbon nanotubes and the oxirane groups of DGEBA (figure IV.18, tables IV.7, IV.11). This treatment promotes an increase of viscosity, because nanotubes are bonded to DGEBA molecules, decreasing their mobility. In addition, precured mixtures present higher activation energy than non-precured ones. This means that it is more difficult to move polymeric chains when they have carbon nanotubes bonded to their ends. The precuring reaction decreases the amount of epoxy groups available for the curing reaction when the hardener is added. As a consequence, the enthalpy of the reaction of precured samples is lower than that of non-precured ones. Moreover, FEG-SEM micrographs show that precuring reaction improves the dispersion of nanotubes in the matrix and the interface between them. For this reason, precuring treatment has been applied to all the manufactured epoxy/CNT nanocomposites.

VIII.4.1.5. Influence of CNF and CNT on the glass transition temperature

The glass transition temperature (T_g) has been determined using two different experimental techniques: differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic thermomechanical analysis (DMTA). T_g depends on the testing method and the criterion used for its determination. Glass transition is detected by DSC in the form of a steep change of the slope of the thermogram, which happens when the heat

capacity of the material changes because of a transition from glassy to rubbery state. In turn, T_g is detected by DMTA due to a change in the viscoelastic behaviour of the material. Among different criteria that may be used to determine T_g from the data obtained in a DMTA test, the one used in this case (temperature corresponding to the peak of loss tangent) provides the highest T_g values [Ehrenstein 2004]. In general, the glass transition temperature measured by DSC is similar to that determined by DMTA as the maximum of loss modulus. This value is always lower than that corresponding to the peak of loss tangent. This explains the difference in the T_g values shown in figure V.1. Despite the T_g values are different, the trend is the same.

For the same material, the heat of reaction is related to the crosslinking degree so that when ΔH_p increases, T_g also does. In the nanocomposites, there is no such relation. Nanofillers, besides affect the curing reaction, may also modify the temperature at which the transition from glassy to rubbery state occurs. There are several reasons why the T_g of a epoxy resin may increase or decrease with the addition of carbon nanofillers [Shen 2007a].

The addition of carbon nanotubes to the epoxy resin causes a progressive decrease of glass transition temperature due to different factors, such as a lower crosslinking degree of the polymeric network and the presence of defects. Moreover, the reaction of amino-functionalized CNTs with DGEBA creates an interfacial region which may prevent the epoxy from exchange energy with outside system [Shen 2007b]. This leads to a decrease of T_g , because the energy required to start the cooperative movements of the polymer chains is reached at lower temperature. This T_g decrease matches the decrease of storage modulus in rubbery state, which indicates an increase in the molecular weight between two crosslinking points [Schlesing 2004], this is, a decrease in the crosslinking degree.

Carbon nanofibres have less influence on the curing reaction, because they are worse dispersed in the epoxy matrix and they are not functionalized. In the glass transition, it may happen the same (carbon nanofibres do not have much influence

on this temperature), or there are several counteracting effects. For instance, a T_g decrease caused by the voids and other defects due to the high content of CNFs and an increase because of the steric hindrance of nanofibres, which may be more significant than that of CNTs, due to higher contents added to the resin.

VIII.4.1.6. Influence of CNT and CNF on the mechanical properties

The storage modulus of the resin in the glassy state (E'_G) increases with the addition of carbon nanofillers (figure IV.32, table IV.16), especially in the case of CNTs because they are better dispersed and have better properties. Moreover, they are functionalized, leading to a more effective stress transfer at the matrix/reinforcement interface. In the case of the Young's modulus, however, only a significant increase was measured in the nanocomposite E-0.25NF (figure IV.35, table IV.17). The values of both properties (E'_G and E) are quite similar, although the effect of the nanofiller addition of them is not the same. For a particular material, E'_G and E represent related properties, but they are not the same because they have been determined applying the load at different ratio. In addition, E was determined in a tensile test while E'_G was determined in a DMTA test by flexure in single cantilever mode. The storage modulus represents the stiffness of a viscoelastic material, and it is proportional to the stored energy during a load cycle. Young's modulus, in turn, is the stiffness of an elastic material.

In general, the average value of the tensile strength decreases slightly, because of the presence of agglomerates and defects in the materials. This also causes a small reduction of the average value of the elongation at break. However, taking into account the standard deviation, it may be considered that both properties remain approximately constant. In the nanocomposite E-0.25NF, there is an important increase of the tensile strength (+23 %) which is associated to a change in the fracture surface, becoming rougher than neat epoxy resin (figures IV.36 and IV.37). The reason why the tensile properties of the nanocomposites are almost the same than those of neat epoxy resin is that the presence of agglomerates acting as stress

concentrators counteracts the strengthening and stiffening effect of the well dispersed carbon nanofillers.

VIII.4.1.7. Influence of CNF and CNT on the electrical resistivity

Figure IV.40 shows the electrical resistivity of the epoxy resin and nanocomposites. The value of the neat epoxy resin is $5.8 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. This is relatively low value, compared to others found in bibliography, which are in the range of 10^{13} - $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ [Choi 2005, Ma 2007]. However, epoxy resins with electrical resistivity of the same order of magnitude have also been found [Allaoui 2008, Gojny 2006].

The addition of carbon nanofibres and nanotubes promotes an important decrease of the electrical resistivity of the epoxy resin. In this case, the heterogeneous distribution of the nanofillers is a favourable property, helping in the formation of conductive pathways. The electrical resistivity decreases to $1.5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ adding 0.5 wt.% CNF to the epoxy resin. This value is two orders of magnitude below that obtained by Allaoui et al. adding the same nanofibre content to a resin of lower resistivity [Allaoui 2008]. Choi et al. required a higher content (5 wt.%) to reach the same resistivity level [Choi 2005]. The reason may be a proper dispersion and distribution of the CNF in the epoxy matrix.

It is well known that the functionalization of carbon nanotubes damages their electrical conductivity [Gojny 2006, Lafdi 2008, Ma 2007]. However, in this case, these nanofillers lead to a higher reduction of electrical resistivity. The reason is the higher electrical conductivity and higher aspect ratio of nanotubes with regard to nanofibres. The values of electrical resistivity reached are very low, compared to others found in the bibliography. For instance, Ma et al. get a value of $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ using 0.5 wt.% non-functionalized carbon nanotubes [Ma 2007], while Gojny et al. reached only $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ in a nanocomposite with 0.3 wt.% amino functionalized multiwalled carbon nanotubes and $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ with the same content of non-functionalized CNT [Gojny 2006].

The addition of carbon nanofillers to the epoxy resin led to nanocomposites with values of electrical resistivity which allow the dissipation of electrostatic charges. Although the electrical conductivity of none of them is high enough to get electromagnetic shielding ($\approx 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ [Ma 2010]), the nanocomposite E-0.25NTp, which has a resistivity value of $5\cdot 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$, is much closed to that value.

VIII.4.1.8. Ageing of epoxy resin and influence of nanofillers on the durability

Carbon nanotubes and nanofibres promote a decrease of the water uptake in saturation (figure IV.42). The reason for this behaviour is that nanofillers occupy part of the free volume of the resin and also hinder the progress of water, forcing molecules to deviate and originating tortuous pathways, with longer distance. Other effect is that, in general, the diffusion coefficient of the nanocomposites is lower than that of neat resin (table IV.18). Only the nanocomposite with 0.5 wt.% CNF has the same value. This material reaches the saturated state earlier. This means that this material has more time than others for the transformation of Type I bound water, which has single hydrogen bonding between and epoxy network, to Type II bound water, which forms multi-site interconnective bond complexes [Zhou 1999]. Type II bound water does not have plasticizing effect but creates bridging between chains segments resulting in secondary crosslinking. This is probably the reason why this nanocomposite (E-0.5NF) undergoes an important recovery of tensile properties after ageing for 60 days (figures IV.50 and IV.51).

In the figure V.2, there is a comparison between the enthalpy of the curing reaction (ΔH_p), the initial glass transition temperature (T_g) and water uptake in saturated state (M_s). As it may be observed, a decrease of ΔH_p causes a decrease of M_s . In principle, a polymer network with higher crosslinking degree should absorbed less water, although Nogueira et al. had already observed the opposite effect [Nogueira 2001]. However, as it was mentioned in section VIII.4.1.5, in these nanocomposites there is no direct relation between ΔH_p and T_g , and the last property is a better indicator of the crosslinking degree of the epoxy network. In fact, in the

figure 9, it can be observed that in the case of CNF/epoxy composites, the water uptake decreases when T_g increases. However, for CNT/epoxy composites, T_g and M_s values are both lower than those of neat epoxy resin. This confirms the complex influence of nanofillers in the DGEBA/DDM system, promoting different phenomena which have opposite effect in many cases.

VIII.4.2. Adhesive joints

VIII.4.2.1. Effect of surface treatment of the substrates

The surface properties of the laminates depend on the surface treatment applied, modifying the strength, toughness and durability of the adhesive joints.

Peel ply treatment generates a very rough surface, with very high peaks and deep valleys (table IV.3). This roughness, together with the increase of apolar groups on the surface caused by the use of a polyester ply, leads to the highest dispersive surface free energy among the different surface treatments applied to carbon fibre/epoxy laminates (figure IV.14). However, the density of summits (R_{ds}) and the summit curvature (R_{sc}) have very low values (table IV.4). This causes poor adhesion at the adhesive/substrate interface, promoting adhesive failure of the joints with this surface treatment. As a consequence, these joints present the lowest values of strength and fracture energy (table V.1), despite the huge increment of surface available for bonding with regard to a flat surface (R_{dr}), considerably higher than that obtained with grit blasting and plasma treatment.

Grit blasting causes intermediate roughness, with a very important advantage with regard to the peel ply treatment: a higher density of summits (R_{ds}). In spite of the low value of surface free energy, the high value of R_{ds} promotes a change in the failure mode, which is mixed adhesive/light-fibre-tear (LFT) in single lap joints and mixed LFT/cohesive in the adhesive in double cantilever beam (DCB) joints. Light-fibre-tear (LFT) failure means that the failure occurs within the laminate, near the surface, and it is characterized by a thin layer of the resin matrix visible on the

adhesive, with few or no fibres transferred from the substrate to the adhesive. These joints present an intermediate strength value and the highest mode I adhesive fracture energy (G_{IC}) value.

The treatment of the laminates using atmospheric plasma results in the joints with the highest strength. The reason is the very high polar component of the surface free energy. Plasma treated surfaces have very low roughness values, being the contact angle of the adhesive the highest one (table IV.25). But, as may be observed in figure V.3, the polar surface energy is the property which has the largest influence on the joint strength. The fracture energy of the joints with plasma treatment, in contrast, has an intermediate value between peel ply treated and grit blasted laminates. This means that the main adhesion mechanisms in the shear strength of carbon fibre/epoxy laminate joints are adsorption and chemical bonding, while mechanical interlocking predominates in the mode I adhesive fracture energy.

Table V.2 summarizes the failure modes obtained in the two types of tested adhesive joints, as a function of the laminate surface treatment. An increase in the proportion of LFT failure increases the value of the property determined in each test. In this way, plasma treatment leads to the joint with the highest strength and grit blasting to the joint with the highest fracture energy. Figures IV.59.a, IV.63.a and IV.66.a show SEM micrographs of the side with adhesive of single lap tested joints with neat epoxy adhesive.

VIII.4.2.2. Effect of the addition of nanofillers to the adhesive DGEBA/DDM

As may be observed in the figure V.4, the surface treatment has more influence on the strength of the joints than the addition of carbon nanofillers to the adhesive. Adhesives with CNFs and CNTs lead to slight changes in the failure mode of single lap joints, but this is not enough to increase the shear strength. It has been shown that there is no direct correlation between contact angle of the adhesives (table

IV.25) and shear strength. In this case, better wettability does not improve the joint strength.

In the DCB joints, the modification of the adhesive has a more significant effect (figure V.5), causing an increase of the adhesive fracture energy, even in the cases in which there are no changes in the macroscopic failure mode. This demonstrates the importance of the loading mode in the joint properties. While in mode II (shear) neither nanotubes nor nanofibres have an influence in the joint strength, in mode I their addition leads to an important enhancement of the joint behaviour, despite the mechanical properties of the adhesives change only lightly. The reason is the participation of the nanofillers, especially in the case of the nanotubes, on mechanisms of energy consumption which were not found in the unreinforced adhesive, such as crack bridging (figure IV.77.d) and pull out (figure IV.82.c).

VIII.4.2.3. Durability of the adhesive joints

The figure V.6 shows that, after hydrothermal ageing for 800 h, joints made with peel ply treated substrates have the highest lap shear strength, while grit blasting and plasma treatment provide poor durability.

In the grit blasted laminates, the surface resin layer is very thin and even carbon fibres may be observed on the surface. After ageing, the failure of the joints has changed from mixed adhesive/LFT to LFT, indicating that moisture has damaged the matrix/reinforcement interface of the laminate.

In the joints of plasma treated laminates, the failure mode was initially LFT, and after ageing there is a small proportion of adhesive failure, through the adhesive/substrate interface. The surface resin layer has the same thickness than in grit blasted laminates. For this reason, the degradation of the matrix/fibre interface must be the same in both cases. However, the appearance of areas of adhesive failure in plasma treated joints indicates that the strength of this adhesive/substrate interface has been also damaged. According to Kinloch, the degradation of adhesive

joints due to environmental attack is more severe in high surface energy substrates [Kinloch 1990]. The explanation given by Bowditch to explain this fact is that in joints where adhesion is primarily due to physical interaction resulting from the operation of van der Waals forces, such as in this case of plasma treated laminates, water may cause displacement of the adhesive [Bowditch 1996]. This justifies the larger strength loss after ageing, with regard to joints of grit blasted laminates, because of the weakening of the adhesive/substrate interface.

Peel ply treated laminates have a thicker surface resin layer. It forces the water to cover a longer path to reach the carbon fibre from the adhesive/substrate interface. The ageing of these joints has led to an increase of their shear strength. As the failure mode is still being adhesive, this indicates that the strength of the adhesive/laminate interface is higher. In addition, the fibre/matrix interface of the laminates is less damaged than in previous cases because otherwise failure would have been cohesive in the substrate, with strength values similar to that of the joints of grit blasted and plasma treated laminates. The explanation may be the thicker surface resin layer, which made more difficult the access of water to the fibre/matrix interface in the laminate. Bénard et al. studied the effect of the thickness of this resin layer in the strength of adhesive joints before and after a process of thermal ageing. Their conclusion is that a thicker polymer layer contributes to the improvement of the durability of adhesive joints [Bénard 2007]. This would explain the better durability found in peel ply treated joints compared with grit blasted and plasma treated joints.

Regarding the effect of carbon nanofillers, as the water uptake in nanocomposites is lower than in neat resin, joints with nanoreinforced adhesives present better durability (table V.3).

VIII.4.2.4. Adhesive joints with commercial adhesives

The effect of the different surface treatments applied to the laminates does not depend on the epoxy adhesive composition. In fact, it is interesting to stand out that the shear strength obtained with the basic epoxy formulation DGEBA/DDM is very close to that obtained with commercial adhesives.

With regard to the modification of the adhesive Hysol 9492 by adding carbon nanotubes, it has been shown that the effect on the joint strength is the same than that observed for the basic DGEBA/DDM epoxy resin formulation after modification with CNF or CNT (figure V.7).

VIII.5. CONCLUSIONS

The results of this research work have allowed drawing several conclusions about the reinforcement of epoxy resin by adding carbon nanofibres or nanotubes and the later application as adhesive. Regarding the nanocomposites, the main conclusions are:

- The addition of CNTs or CNFs to epoxy monomer causes an increase of its viscosity limiting the maximum nanofiller content. This viscosity increase leads to the retardation of the curing reaction. In the nanocomposite with the highest CNT content, this retardation effect is partially counteracted by the acceleration effect of the amino groups attached to them.
- Both types of nanofillers adsorb molecules of epoxy monomer or hardener, decreasing the enthalpy of the curing reaction. This effect is more pronounced in the nanocomposites with few agglomerates (low nanofiller contents).
- The effect of carbon nanotubes and nanofibres on the glass transition temperature is complex because they produce several counteracting effects. The result is a progressive decrease of the T_g with increasing CNT content. In the nanocomposites with CNF the variation of T_g does not follow a trend.
- The storage modulus of the nanocomposites in glassy state is higher than that of neat epoxy resin, indicating an improvement of its viscoelastic behaviour. In the rubbery state, this property is in general lower for the nanocomposites than for pure epoxy. This indicates a lower crosslinking degree, which agrees with the variation of the glass transition temperature.
- Tensile properties of the nanocomposites are generally similar to those of the neat epoxy resin. The reason is that the presence of agglomerates, acting as stress concentrators, counteracts the strengthening and stiffening effect of the well dispersed carbon nanofillers.

- The electrical resistivity of the epoxy resin decreases 4 orders of magnitude when 0.5 wt.% CNF is added and 7 orders of magnitude with 0.25 wt.% CNT. The obtained values lead to nanocomposites that are able to dissipate electrostatic charges.
- The addition of CNFs or CNTs improves the durability of epoxy resin, decreasing both the maximum water uptake and the diffusion coefficient. The loss of tensile properties is in most cases less pronounced in the nanocomposites than in the epoxy resin. Even in some cases there is an improvement after 60 days of ageing.
- The precuring treatment fulfils its aim, promoting the reaction between the amino groups attached to carbon nanotubes and the oxirane groups of the epoxy monomer. This allows for an improved dispersion and higher adhesion at the nanotube/matrix interface.
- The optimized dispersion procedure used to manufacture epoxy nanocomposites allows for a dispersion level which, even being heterogeneous, is enough to transfer electrical and mechanical properties from the carbon nanofillers for their application as adhesive.

Regarding the adhesive joints, the following conclusions have been drawn:

- Among the different surface treatments applied to carbon fibre/epoxy laminates, the use of a peel ply has provided the worst results. It leads to the lowest values of strength and fracture energy and also originates adhesive failure of the joints. The grit blasting and plasma treatments provide the highest fracture energy and shear strength, respectively. In the joints made of substrates with one of these treatments the cohesive failure is the predominant, either in the adhesive or in the first layers of the laminate. Due to the poor durability of joints with plasma treated adherends, it may be drawn the conclusion that grit blasting is the surface treatment that provides

the best combination of shear strength, mode I fracture energy and durability.

- The addition of carbon nanofillers to the epoxy adhesive causes an important improvement of the fracture energy and, in general, the durability of adhesive joints without damaging their shear strength. The main reason for this behaviour is, on the one hand, the appearance of new mechanisms of energy consumption, such as pull out and crack bridging, and, on the other hand, the decrease of the water absorbed by the adhesives.
- The addition of carbon nanotubes to a commercial adhesive does not change the shear strength of the joints, showing the same performance than the basic epoxy formulation. It is needed to study the effect of the adhesive modification in other properties and optimize the dispersion procedure of carbon nanotubes.

In brief, the main conclusion of this research is that an epoxy adhesive was modified by adding carbon nanofibres or nanotubes in such a way that the electrical resistivity decreases, allowing for the dissipation of electrostatic charges, and the fracture energy of adhesive joints of carbon fibre/epoxy laminates increases (up to 40 %). These improvements were attained without damaging the shear strength of the adhesive joints and maintaining the tensile properties of the nanoreinforced adhesives with regard to the neat basic epoxy formulation.

VIII.6. FUTURE WORK

The results obtained allow for the opening of new ways to continue the research that was been carried out. Next, there is summary of some of them:

- To research the durability of adhesive joints in different aggressive environments, analyzing the influence of several parameters, such as exposure time or ageing conditions.
- To improve the properties of adhesive joints through the optimization of the surface properties of the laminates with different surface treatments. One of the options is to modify the variables of the plasma treatment. Another possibility is to combine the use of a peel ply with the plasma treatment, leading to high roughness and surface energy values simultaneously.
- To evaluate the effect of the addition of CNF or CNT on the mechanical, thermal and electrical properties of commercial epoxy adhesives. A manufacturing route, able to process high viscosity adhesives, needs to be developed. In addition, the use of solvents should be avoided in order to reduce manufacturing defects, such as porosity, favouring the industrial implementation of the process. A reliable dispersion of high nanofibre of nanotube contents is also required for this procedure. Furthermore, modifying commercial adhesives supplied in other shape, such as film or paste, will be studied.
- To analyze the effect of the addition of CNF or CNT to epoxy adhesives on the joint performance using other substrates. Light alloys, such as those based on aluminium or titanium can be used. Additionally, the manufacturing of dissimilar joints metal/carbon fibre laminate could be studied.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdalla 2008* M. Abdalla, D. Dean, P. Robinson, E. Nyairo. Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification. *Polymer* 49, 3310-3317 (2008).
- Aho 2008* J. Aho, S. Syrjälä. On the measurement and modeling of viscosity of polymers at low temperatures. *Polymer Testing* 27, 35-40 (2008).
- Airtech* http://catalogue.airtech.lu/product.php?product_id=132&lang=EN
- Ajayan 2000* P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness. *Advanced Materials* 12, 750-753 (2010).
- Al-Saleh 2009* M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 47, 2-22 (2009).
- Alexopoulos 2010* N.D. Alexopoulos, C. Bartholome, P. Poulin, Z. Marioli-Riga. Structural health monitoring of glass fiber reinforced composites using embedded carbon nanotube (CNT) fibers. *Composites Science and Technology* 70, 260-271 (2010).
- Alfrey 1966* T. Alfrey, E.F. Gurnee, W.G. Lloyd. Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part C* 12, 249-261 (1966).
- Allen 2003* K.W. Allen. "At forty cometh understanding". A review of some basics of adhesion over the past four decades. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23, 87-93 (2003).
- Ando 1999* Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kaneto. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Inorganic Materials* 1, 77-82 (1999).
- Antolin* <http://www.grupoantolin.com/contenido1.asp?idioma=ES>
- Apicella 1985* A. Apicella, L. Nicolais. "Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite" en *Epoxy resins and composites I, Advances in Polymer Series* 72, 69-77 (1985).
- Areizaga 2002* J. Areizaga, M.M. Cortázar, J.M. Elorza, J.J. Iruin. "Viscoelasticidad de polímeros" en *Polímeros*. Editorial Síntesis, Madrid (2002).

- Ash 2004 B.J. Ash, A. Eitan, L.S. Schadler. "Polymer nanocomposites with particle and carbon nanotube fillers" en *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Volume 4*. Marcel Dekker Inc, New York (2004).
- Ashcroft 2001 I.A. Ashcroft, M.M. Abdel Wahab, A.D. Crocombe, D.J. Hughes, S.J. Shaw. The effect of environment on the fatigue of bonded composite joints. Part I: testing and fractography. *Composites: Part A* 32, 45-58 (2001).
- Atsuta 1982 M. Atsuta, D.T. Turner. Fractography of highly crosslinked polymers. *Journal of Materials Science Letters* 1, 167-169 (1982).
- Awaja 2009 F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science* 34, 948-968 (2009).
- Bae 2002 J. Bae, J. Jang, S.-H. Yoon. Cure behavior of the liquid-crystalline epoxy/carbon nanotube system and the effect of surface treatment of carbon fillers on cure reaction. *Macromolecular Chemistry and Physics* 203, 2196-2204 (2002).
- Bahr 2001 J.L. Bahr, E.T. Mickelson, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? *Chemical Communications* 193-194 (2001).
- Bal 2010 S. Bal. Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites. *Materials and Design* 31, 2406-2413 (2010).
- Balakrishnan 2011 A. Balakrishnan, M.C. Saha. Tensile fracture and thermal conductivity characterization of toughened epoxy/CNT nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 528, 906-913 (2011).
- Balkova 2002 R. Balkova, S. Holcnerova, V. Cech. Testing of adhesives for bonding of polymer composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22, 291-295 (2002).
- Bao 2001 L.-R. Bao, A.F. Yee, C.Y.-C. Lee. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin. *Polymer* 42, 7327-7333 (2001).
- Barcia 2003 F.L. Barcia, T.P. Amaral, B.G. Soares. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. *Polymer* 44, 5811-5819 (2003).
- Barcia 2004 F.L. Barcia, B.G. Soares, E. Sampaio. Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 2370-2378 (2004).
- Basin 1984 V.E. Basin. Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 12, 213-250 (1984).
- Baughman 1999 R.H. Baughman, C.X. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz. Carbon nanotube actuators. *Science* 284, 1340-1344 (1999).
- Behera 2005 D. Behera, S. Kar, A.K. Banthia. Toughened epoxy modified with phenol-nonyl phenol based polymer. *Pigment & Resin Technology* 34, 184-189 (2005).

- Bénard 2005* Q. Bénard, M. Fois, M. Grisel. Peel ply surface treatment for composite assemblies: chemistry and morphology effects. *Composites A* 36, 1562-1568 (2005).
- Bénard 2006* Q. Bénard, M. Fois, M. Grisel, P. Laurens. Surface treatment of carbon/epoxy and glass/epoxy composites with an excimer laser beam. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26, 543-549 (2006).
- Bénard 2007a* Q. Bénard, M. Fois, M. Grisel. Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces. *Applied Surface Science* 253, 4753-4758 (2007).
- Bénard 2007b* Q. Bénard, M. Fois, M. Grisel, C. Picard. On the influence of polymer surface layer thickness on the adhesion of composite assembly. Differences between initial state and thermal ageing. *Macromolecular Symposia* 249-250, 635-640 (2007).
- Berber 2000* S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 84, 4613-4616 (2000).
- Bessette 2005* M.D. Bessette, S.K. Paul. Electrically conductive pressure sensitive adhesives, method of manufacture, and use thereof. N° de patente: WO/2005/017012, PCT/US2004/025228 (2005).
- Bhowmik 2009* S. Bhowmik, R. Benedictus, J.A. Poullis, H.W. Bonin, V.T. Bui. High-performance nanoadhesive bonding of titanium for aerospace and space applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29, 259-267 (2009).
- Bigg 1984* D.M. Bigg. The effect of compounding on the conductive properties of EMI shielding compounds. *Advances in Polymer Technology* 4, 255-266 (1984).
- Blackman 2001* B. Blackman, A. Kinloch. "Fracture tests on structural adhesive joints" en *Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*. Elsevier, Amsterdam (2001).
- Blackman 2003* B.R.K. Blackman, A.J. Kinloch, M. Paraschi, W.S. Teo. Measuring the mode I adhesive fracture energy, G_{IC} , of structural adhesive joints: the results of an international round-robin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23, 293-305 (2003).
- Boerio 2006* F.J. Boerio, B. Roby, R.G. Dillingham, R.H. Bossi, R.L. Crane. Effect of grit-blasting on the surface energy of graphite/epoxy composites. *The Journal of Adhesion* 82, 19-37 (2006).
- Bowditch 1996* M.R. Bowditch. The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16, 73-79 (1996).
- Bryning 2005a* M.B. Bryning, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Advanced Materials* 17, 1186-1191 (2005).
- Bryning 2005b* M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters* 87, 161909 (2005).

- Calvi 2009* E. Calvi, L. Guadagno, G. Iannuzzo, C. Naddeo, M. Raimondo, S. Russo, A. Sorrentino, L. Vertuccio, V. Vittoria. Epoxy resin based composition for producing cured products useful as protective coatings, electrical insulating materials, structural adhesives and matrices for composite materials, comprises epoxy resin, carbon nanotubes, and curing agent. N° de patente: WO2009113027-A1 (2009).
- Celzard 1996* A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J.F. Marêché. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical Review B* 53, 6209-6214 (1996).
- Chaos 2009* R. Chaos-Morán, M. Campo, S.G. Prolongo, M.D. Escalera, A. Ureña. The functionalization of carbon nanofibers with 4,4'-diaminodiphenylmethane, a curing agent for epoxy resins. *Journal of Materials Research* 24, 1435-1445 (2009).
- Chaos 2011* R. Chaos Morán. *Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con nanofibras de carbono*. Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos (2011, pendiente de defensa).
- Chapartegui 2010* M. Chapartegui, N. Markaide, S. Florez, C. Elizetxea, M. Fernandez, A. Santamaría. Specific rheological and electrical features of carbon nanotube dispersions in an epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 70, 879-884 (2010).
- Chawla 1998* K.K. Chawla. *Composite Materials. Science and Engineering*. Springer-Verlag, New York (1998).
- Chen 2006* W. Chen, M.L. Auad, R.J.J. Williams, S.R. Nutt. Improving the dispersion and flexural strength of multiwalled carbon nanotubes-stiff epoxy composites through β -hydroxyester surface functionalization coupled with the anionic homopolymerization of the epoxy matrix. *European Polymer Journal* 42, 2765-2772 (2006).
- Chen 2007a* X. Chen, Z.-H. Xu, X. Li, M.A. Shaibat, Y. Ishii, R.S. Rouff. Structural and mechanical characterization of platelet graphite nanofibers. *Carbon* 45, 416-423 (2007).
- Chen 2007b* H. Chen, O. Jacobs, W. Wu, G. Rüdiger, B. Schädel. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Polymer Testing* 26, 351-360 (2007).
- Chen 2008* X. Chen, J. Wang, M. Lin, W. Zhong, T. Feng, X. Chen, J. Chen, F. Xue. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A* 492, 236-242 (2008).
- Cheng 2008* J. Cheng, L. Wang, J. Huo, H. Yu, Q. Yang, L. Deng. Study on synthesis of poly(*N*-isopropylacrylamide) grafted carbon black and temperature-dependence conductivity of grafted carbon black/epoxy composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 46, 1529-1535 (2008).
- Chikhi 2002* N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal* 38, 251-264 (2002).

- Chin 1996 J.W. Chin, J.P. Wightman. Surface characterization and adhesive bonding of toughened bismaleimide composites. *Composites A* 27A, 419-428 (1996).
- Cho 2008 J. Cho, I.M. Daniel. Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers. *Scripta Materialia* 58, 533-536 (2008).
- Cho 2009 T.M. Cho, Y.S. Choo, M.J. Lee, H.C. Oh, B.C. Lee, T.H. Park, Y.S. Shin. Effect of surface roughness on the adhesive strength of the heat-resistant adhesive RTV88. *Journal of Adhesion Science and Technology* 23, 1875-1882 (2009).
- Choi 2005 Y.-K. Choi, K.-I. Sugimoto, S.-M. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Endo. Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* 43, 2199-2208 (2005).
- Coleman 2006 J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon* 44, 1624-1652 (2006).
- Crank 1994 J.J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon, Oxford (1994).
- Cui 2003 S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. *Carbon* 41, 797-809 (2003).
- Demczyk 2002 B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A* 334, 173-178 (2002).
- Deryaguin 1955 B.V. Deryaguin. *Research* 8, 70 (1955).
- Dodiuk 2005 H. Dodiuk, S. Kenia, I. Blisky, A. Dotan, A. Buchman. Nanotailoring of epoxy adhesives by polyhedral-oligomeric-sil-sesquioxanes (POSS). *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 211-218 (2005).
- Doyle 2009 G. Doyle, R.A. Pethrick. Environmental effects on the ageing of epoxy adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29, 77-90 (2009).
- Dresher 1969 W.H. Dresher. The age of fibers (Strength characteristics of high performance fibers and application to reinforced composite materials noting whiskers, polycrystalline and vitreous fibers). *Journal of Metals* 21, 17-26 (1969).
- Dresselhaus 1995 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon* 33, 883-891 (1995).
- Dupré 1869 A. Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris (1869).
- Dynes 1974 P.J. Dynes, D.H. Kaelble. Surface energy analysis of carbon fibers and films. *The Journal of Adhesion* 6, 195-206 (1974).
- Ehrenstein 2004 G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel. "Dynamic mechanical analysis (DMA)" en *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Hanser Gardner Publications, Cincinnati (2004).

- Endo 2001* M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. *Carbon* 39, 1287-1297 (2001).
- Fellahi 2001* S. Fellahi, N. Chikhi, M. Bakar. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 861-878 (2001).
- Fidelus 2005* J.D. Fidelus, E. Wiesel, F.H. Gojny, K. Schulte, H.D. Wagner. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. *Composites: Part A* 36, 1555-1561 (2005).
- Fisher 2003* F.T. Fisher, R.D. Bradshaw, L.C. Brinson. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites – I: modulus predictions using effective nanotube properties. *Composites Science and Technology* 63, 1689-1703 (2003).
- Fisher 2005* L.W. Fisher. *Selection of engineering materials and adhesives*. Taylor & Francis, Boca Raton (2005).
- Fleming 1973* G.J. Fleming, T. Rose. Graphite composites for ocean ordinances. US Department of Commerce, National Technical Information Service, Report AD-770-407 (1973).
- Flinn 2006* B. Flinn, M. Phariss. The effect of peel-ply surface preparation variables on bond quality. DOT/FAA/AR-06/28 (2006).
- Francis 2005* B. Francis, S. Thomas, J. Jose, R. Ramaswamy, V.L. Rao. Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties. *Polymer* 46, 12372-12385 (2005).
- Frerichs 1995* H. Frerichs, J. Stricker, D.A. Wesner, E.W. Kreutz. Laser-induced surface modification and metallization of polymers. *Applied Surface Science* 86, 405-410 (1995).
- Fu 2010* Y. Fu, H. Liu, W.H. Zhong. Wetting characteristics of epoxy resins modified by graphitic nanofibers with different functional groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 369, 196-202 (2010).
- Fuentes 2005* C. Fuentes-Audén, F. Martínez-Boza, F.J. Navarro, P. Partal, C. Gallegos. Viscous flow properties and phase behaviour of oil-resin blends. *Fluid Phase Equilibria* 237, 117-122 (2005).
- Galantucci 1996* L.M. Galantucci, A. Gravina. Surface treatment for adhesive-bonded joints by excimer laser. *Composites Part A* 27A, 1041-1049 (1996).
- Gay 2003* D. Gay, S.V. Hoa, S.W. Tsai. *Composite materials. Desing and applications*. CRC Press, Boca Raton (2003).
- Gerson 2010* A.L. Gerson, H.A. Bruck, A.R. Hopkins, K.N. Segal. Curing effects of single-wall carbon nanotube reinforcement on mechanical properties of filled epoxy adhesives. *Composites: Part A* 41, 729-736 (2010).

- Gibson 2005* T. Gibson, B. Rice, W. Ragland, E.M. Silverman, H. Peng, K.L. Strong, D. Moon. Formulation and evaluation of carbon nanofiber-based conductive adhesives. *Proceedings of 50th International SAMPE Symposium* (2005).
- Gibson 2007* R.F. Gibson, E.O. Ayorinde, Y.-F. Wen. Vibrations of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 67, 1-28 (2007).
- Gilchrist 1995* M.D. Gilchrist, N. Svensson. A fractographic analysis of delamination within multidirectional carbon/epoxy laminates. *Composites Science and Technology* 55, 195-207 (1995).
- Gilbert 2003* E.N. Gilbert, B.S. Hayes, J.C. Seferis. Nano-alumina modified epoxy based film adhesives. *Polymer Engineering and Science* 43, 1096-1104 (2003).
- Gojny 2004a* F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology* 64, 2363-2371 (2004).
- Gojny 2004b* F.H. Gojny, K. Schulte. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites Science and Technology* 64, 2303-2308 (2004).
- Gojny 2005* F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study. *Composites Science and Technology* 65, 2300-2313 (2005).
- Gojny 2006* F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I.A. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle, K. Schulte. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* 47, 2036-2045 (2006).
- Gong 2000* X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chemistry of Materials* 12, 1049-1052 (2000).
- Govindaraj 2006* A. Govindaraj, C.N.R. Rao. "Synthesis, growth mechanism and processing of carbon nanotubes" en *Carbon Nanotechnology*. Elsevier, Amsterdam (2006).
- González 2010* J.M. González-Domínguez, A. Ansón-Casaos, P. Castell, A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, G. Ellis, M.A. Gómez, M.T. Martínez. Integration of block copolímero-wrapped single-wall carbon nanotubes into a trifunctional epoxy resin. Influence on thermal performance. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2065-2075 (2010).
- Greenhalgh 2009* E.S. Greenhalgh, C. Rogers, P. Robinson. Fractographic observations on delamination growth and the subsequent migration through the laminate. *Composites Science and Technology* 69, 2345-2351 (2009).
- Grobert 2007* N. Grobert. Carbon nanotubes – becoming clean. *Materials Today* 10, 28-35 (2007).

- Guzmán 2007* R. Guzmán de Villoria, A. Miravete. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Materialia* 55, 3025-3031 (2007).
- Hale 1991* A. Hale, C.W. Macosko, H.E. Bair. Glass-transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers. *Macromolecules* 24, 2610-2621 (1991).
- Halliday 2000* S.T. Halliday, W.M. Banks, R.A. Pethrick. Dielectric studies of adhesively bonded CFRP/epoxy/CFRP structures – design for ageing. *Composites Science and Technology* 60, 197-207 (2000).
- Hartwig 1997* A. Hartwig, G. Vittr, V. Schlett. Treatment of an epoxy-resin by eximer laser radiation. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 17, 373-377 (1997).
- Hayes 2002* B.S. Hayes, J.C. Seferis. Preformed particle toughening of epoxy-based film adhesive systems: the effect of particle size and chemistry. *Polymer Composites* 23, 418-424 (2002).
- Heimann 2009* M. Heimann, B. Boehme, S. Scheffler, M. Wirts-Ruetters, K.-J. Wolter. CNTs – a comparable study of CNT-filled adhesives with common materials. *IEEE 59th Electronic Components and Technology Conference* 1-4, 1871-1878 (2009).
- Henkel* <http://www.henkel.es>
- Hexcel* <http://www.hexcel.com/Resources/prepreg-data-sheets>
- Hone 2000* J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Applied Physics Letters* 77, 666-668 (2000).
- Horie 1970* K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A* 8, 1357-1372 (1970).
- Hsiao 2003* K.-T. Hsiao, J. Alms, S.G. Advani. Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites. *Nanotechnology* 14, 791-793 (2003).
- Hull 1996* D. Hull, T.W. Clyne. *An introduction to composite materials*. Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- Iijima 1991* S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58 (1991).
- Imagemet* www.imagemet.com
- Imanaka 2001* M. Imanaka, Y. Takeuchi, Y. Nakamura, A. Nishimura, T. Iida. Fracture toughness of spherical silica-filled epoxy adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21, 389-396 (2001).
- Iqbal 2010* H.M.S. Iqbal, S. Bhowmik, R. Benedictus. Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30, 418-424 (2010).

- Ivanova 2000 K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrossman. Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer* 41, 6787-6796 (2000).
- Jana 2007 S. Jana, W.-H. Zhong, Y.X. Gan. Characterization of the flexural behavior of a reactive graphitic nanofibers reinforced epoxy using a non-linear damage model. *Materials Science and Engineering A* 445-446, 106-112 (2007).
- Jia 2002 W. Jia, R. Tchoudakov, R. Joseph, M. Narkis. The role of a third component on the conductivity behavior of ternary epoxy/Ag conductive composites. *Polymer Composites* 23, 510-519 (2002).
- John 1991 S.J. John, A.K. Kinloch, F.L. Matthews. Measuring and predicting the durability of bonded carbon fibre/epoxy composite joints. *Composites* 22, 121-127 (1991).
- Johnsen 2005 B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, A.C. Taylor. Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms. *Polymer* 46, 7352-7369 (2005).
- Journet 1997 C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by electric-arc technique. *Nature* 338, 756-758 (1997).
- Kaelble 1970 D.H. Kaelble. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion* 2, 66-81 (1970).
- Kamal 1973 M.R. Kamal, S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering and Science* 13, 59-64 (1973).
- Kang 2003 Y. Kang, T.A. Taton. Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. *Journal of American Chemical Society* 125, 5650-5651 (2003).
- Karbhari 2009 V.M. Karbhari, G. Xian. Hygrothermal effects on high V_F pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: moisture uptake. *Composites: Part B* 40, 41-49 (2009).
- Kim 2001 P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters* 87, 215502 (2001).
- Kim 2002 J.K. Kim, D.G. Lee. Characteristics of plasma surface treated composite adhesive joints at high environmental temperature. *Composite Structures* 57, 37-46 (2002).
- Kim 2003 J.K. Kim, H.S. Kim, D.G. Lee. Adhesion characteristics of carbon/epoxy composites treated with low- and atmospheric pressure plasmas. *Journal of Adhesion Science and Technology* 17, 1751-1771 (2003).
- Kim 2005 Y.-A. Kim, T. Hayashi, S. Naokawa, T. Yanagisawa, M. Endo. Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon* 43, 3005-3008 (2005).

- Kim 2006* J.A. Kim, D.G. Seong, T.J. Kang, J.R. Youn. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon* 44, 1898-1905 (2006).
- Kinloch 1990* A.J. Kinloch. *Adhesion and Adhesives. Science and Technology*. Chapman and Hall, London (1990).
- Kinloch 2003* A.J. Kinloch, J.H. Lee, A.C. Taylor, S. Sprenger, C. Eger, D. Egan. Toughening structural adhesives via nano- and micro-phase inclusions. *The Journal of Adhesion* 79, 867-873 (2003).
- Kirkpatrick 1973* S. Kirkpatrick. Percolation and conduction. *Review of Modern Physics* 45, 574-588 (1973).
- Klug 1999* J.H. Klug, J.C. Seferis. Phase separation influence on the performance of CTBN-toughened epoxy adhesives. *Polymer Engineering and Science* 39, 1837-1848 (1999).
- Koike 1993* T. Koike. Relationship between melt viscosity and dielectric relaxation time for a series of epoxide oligomers. *Journal of Applied Polymer Science* 47, 387-394 (1993).
- Koike 1999* T. Koike. "Viscoelastic behavior of epoxy resins before crosslinking" en *Interfaces, crystallization, viscoelasticity*. Springer, Berlin (1999).
- Krause 2010* B. Krause, M. Mende, P. Pötschke, G. Petzold. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon* 48, 2746-2754 (2010).
- Kumar 2005* P. Kumar, S. Tiwari, R.K. Singh. Characterization of toughened bonded interface against fracture and impact loads. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 527-533 (2005).
- Lachman 2010* N. Lachman, H.D. Wagner. Correlation between interfacial molecular structure and mechanics in CNT/epoxy nano-composites. *Composites: Part A* 41, 1093-1098 (2010).
- Lafdi 2008* K. Lafdi, W. Fox, M. Matzek, E. Yildiz. Effect of carbon nanofiber-matrix adhesion on polymeric nanocomposite properties – part II. *Journal of Nanomaterials*, article ID 310126 (2008).
- Langer 1994* L. Langer, L. Stockman, J.P. Heremans, V. Bayot, C.H. Olk, C. van Haesendonck, Y. Bruynseraede, J.-P. Issi. Electrical resistance of a carbon nanotube bundle. *Journal of Materials Research* 9, 927-932 (1994).
- Lau 2005* K.-T. Lau, M. Lu, C.-K. Lam, H.-Y. Cheung, F.-L. Sheng, H.-L. Li. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. *Composites Science and Technology* 65, 719-725 (2005).
- Lau 2006* K.T. Lau, M. Lu, D. Hui. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures. *Composites: Part B* 37, 437-448 (2006).
- Laurens 2000* P. Laurens, M. Ould Bouali, F. Meducin, B. Sadras. Characterization of modifications of polymer surfaces after excimer laser treatments below the ablation threshold. *Applied Surface Science* 154-155, 211-216 (2000).

- Lee 2010* J.H. Lee, K.Y. Rhee, J.H. Lee. Effects of moisture absorption and surface modification using 3-aminopropyltriethoxysilane on the tensile and fracture characteristics of MWCNT/epoxy nanocomposites. *Applied Surface Science* 256, 7658-7667 (2010).
- Li 1990* C. Li, R.A. Dickie, K.N. Morman. Dynamic mechanical response of adhesively bonded beams – effect of environmental exposure and interfacial zone properties. *Polymer Engineering and Science* 30, 249-255 (1990).
- Li 2004* Q. Li, M. Zaiser, V. Koutsos. Carbon nanotube/epoxy resin composites using a block copolymer as a dispersing agent. *Physica Status Solidi (a)* 201, 89-91 (2004).
- Li 2006* Y. Li, C.P. Wong. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: materials, processing, reliability and applications. *Materials Science and Engineering R* 51, 1-35 (2006).
- Li 2008* C. Li, E.T. Thostenson, T.-W. Chou. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 68, 1227-1249 (2008).
- Lin 2005* Y.C. Lin, X. Chen. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. *Polymer* 46, 11994-12003 (2005).
- Liu 2005* P. Liu. Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal* 41, 2693-2703 (2005).
- Lippert 1997* T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, A. Yabe. Laser induced chemical and physical modifications of polymer films: dependence on the irradiation wavelength. *Applied Surface Science* 109-110, 227-231 (1997).
- Llorente 1991* M.A. Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga. *Técnicas de caracterización de polímeros*. UNED Ediciones, Madrid (1991).
- López 2001* J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, C. Ramírez, M.J. Abad, L. Barral, J. Cano. Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin. *Polymer* 42, 1669-1677 (2001).
- Lu 1996* K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon* 34, 814-816 (1996).
- Ma 2007* P.C. Ma, J.-K. Kim, B.Z. Tang. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 2965-2972 (2007).
- Ma 2008* W.K.A. Ma, F. Chinesta, A. Ammar, M.R. Mackley. Rheological modeling of carbon nanotube aggregate suspensions. *Journal of Rheology* 52, 1311-1330 (2008).
- Ma 2010* P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites: Part A* 41, 1345-1367 (2010).

- Man 1998* H.C. Man, M. Li, T.M. Yue. Surface treatment of thermoplastic composites with an excimer laser. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18, 151-157 (1998).
- Martín 2000* J.M. Martín Martínez. *Conceptos básicos de adhesión y de uniones adhesivas*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (2000).
- May 1988* C.A. May. "Introduction to epoxy resins" en *Epoxy resins. Chemistry and technology*. Marcel Dekker, New York (1988).
- Meguid 2004* S.A. Meguid, Y. Sun. On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces. *Materials and Design* 25, 289-296 (2004).
- Mikols 1982* W.J. Mikols, J.C. Seferis, A. Apicella, L. Nicolais. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies. *Polymer Composites* 3, 118-124 (1982).
- Miravete 2001* A. Miravete. *Materiales compuestos*. Zaragoza. (2001).
- Miyagawa 2004* H. Miyagawa, L.T. Drzal. Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes. *Polymer* 45, 5163-5170 (2004).
- Miyagawa 2005* H. Miyagawa, L.T. Drzal. Effect of oxygen plasma treatment on mechanical properties of vapor grown carbon fiber nanocomposites. *Composites: Part A* 36, 1440-1448 (2005).
- Miyagawa 2006* H. Miyagawa, M.J. Rich, L.T. Drzal. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced by carbon nanotubes and vapor grown carbon fibers. *Thermochimica Acta* 442, 67-73 (2006).
- Montazeri 2010* A. Montazeri, J. Javadpour, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi, A. Mohajeri. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials and Design* 31, 4202-4208 (2010).
- Monthioux 2004* M. Monthioux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peiney, W. Bacsá, J.-M. Broto. Introduction to carbon nanotubes. *Springer Handbook of Nanotechnology, vol. 2*. Editado por B. Bhushan. Springer-Verlag, Berlin (2004).
- Moy 1980* P. Moy, F.E. Karasz. Epoxy-water interactions. *Polymer Engineering and Science* 20, 315-319 (1980).
- Munson 1991* S.H. Munson-McGee. Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Physical Review B* 43, 3331-3336 (1991).
- Nadler 2009* M. Nadler, J. Werner, T. Mahrholz, U. Riedel, W. Hufenbach. Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites: Part A* 40, 932-937 (2009).
- Nanocyl* <http://www.nanocyl.com/>
- Neema 2006* S. Neema, A. Salehi-Khojin, A. Zhamu, W.H. Zhong, S. Jana, Y.X. Gan. Wettability of nano-epoxies to UHMWPE fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 332-341 (2006).

- Nève 1992 B. De Nève, M.E.R. Shanahan. Effects of humidity on an epoxy adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 12, 191-196 (1992).
- Nève 1993 B. De'Nève, M.E.R. Shanahan. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* 34, 5099-5105 (1993).
- Noeske 2004 M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch. Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24, 171-177 (2004).
- Nogueira 2001 P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 80, 71-80 (2001).
- Nóvak 2003 I. Nóvak, I. Krupa, I. Chodák. Analysis of correlation between percolation concentration and elongation at break in filled electroconductive epoxy-based adhesives. *European Polymer Journal* 39, 585-592 (2003).
- Opalicki 1996 M. Opalicki, J.M. Kenny, L. Nicolais. Cure kinetics of neat and carbon-fiber-reinforced TGDDM/DDS epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science* 61, 1025-1037 (1996).
- Owens 1969 D.K. Owens, R.C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13, 1741-1747 (1969).
- Packham 2003 D.E. Packham. Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23, 437-448 (2003).
- Paradise 2007 M. Paradise, T. Goswami. Carbon nanotubes – production and industrial applications. *Materials and Design* 28, 1477-1489 (2007).
- Park 2008 J.H. Park, P.S. Alegaonkar, S.Y. Jeon, J.B. Yoo. Carbon nanotube composite: dispersion routes and field emission parameters. *Composites Science and Technology* 68, 753-759 (2008).
- Parker 1982 B.M. Parker, R.M. Waghorne. Surface treatment of carbon fibre-reinforced composites for adhesive bonding. *Composites* 13, 280-288 (1982).
- Parker 1987 R.T. Parker. Mechanical fastener selection. *Engineered Materials Handbook. Vol.1 – Composites*. ASM International, Ohio (1987).
- Pascault 2010 J.-P. Pascault, R.J.J. Williams. "General concepts about epoxy polymers" en *Epoxy polymers. New materials and innovations*. Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- Paz 2010 S. Paz Abuín. "Epoxy adhesives: a view of the present and the future" en *Epoxy polymers. New materials and innovations*. Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- Peigney 2001 A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 39, 507-514 (2001).
- Pereira 2010 A.M. Pereira, J.M. Ferreira, F.V. Antunes, P.J. Bártolo. Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium adhesive

- single-lap joints. *Journal of Materials Processing Technology* 210, 610-617 (2010).
- Pervin 2005* F. Pervin, Y. Zhou, V.K. Rangari, S. Jeelani. Testing and evaluation on the thermal and mechanical properties of carbon nano fiber reinforced SC-15 epoxy. *Materials Science and Engineering A* 405, 246-253 (2005).
- Pethrick 1996* R.A. Pethrick, E.A. Hollins, L. McEwan, A. Pollock, D. Hayward, P. Johncock. Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets. *Polymer International* 39, 275-288 (1996).
- Petrie 2006* E.M. Petrie. *Epoxy adhesive formulations*. McGraw-Hill, New York (2006).
- Plasmatreat* <http://www.plasmatreat.es/>
- Prolongo 2003* S.G. Prolongo. *Termoestables híbridos orgánico-inorgánicos: síntesis, caracterización y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid (2003).
- Prolongo 2006* S.G. Prolongo, G. Rosario, A. Ureña. Study of the effect of substrate roughness on adhesive joints by SEM image analysis. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20, 457-470 (2006).
- Prolongo 2008* S.G. Prolongo, M. Burón, M.R. Gude, R. Chaos-Morán, M. Campo, A. Ureña. Effects of dispersión techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 68, 2722-2730 (2008).
- Prolongo 2010* S.G. Prolongo, M.R. Gude, A. Ureña. "Nanoreinforced adhesives" en *Nanofibers*. Intech, Vukovar (2010).
- Puglia 2003* D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 12, 827-832 (2003).
- Queimada 2004* A.J. Queimada, I.M. Marrucho, E.H. Stenby, J.A.P. Coutinho. Generalized relation between surface tension and viscosity: a study on pure and mixed *n*-alkanes. *Fluid Phase Equilibria* 223-223, 161-168 (2004).
- Ramanathan 2001* T. Ramanathan, A. Bismarck, E. Schulz, K. Subramanian. Investigation of the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the interfacial shear strength in an epoxy matrix by means of single-fibre pull-out test. *Composites Science and Technology* 61, 599-605 (2001).
- Ray 2006* B.C. Ray. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 111-117 (2006).
- Recondo 2006* M.P. Recondo, B.E. Elizalde, M.P. Buera. Modeling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate systems. *Journal of Food Engineering* 77, 126-134 (2006).
- Regert 2004* M. Regert. Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 27, 244-254 (2004).

- Rezaifard 1994* A.H. Rezaifard, K.A. Hodd, D.A. Tod, J.M. Barton. Toughening epoxy resins with poly(methyl methacrylate)-grafted-natural rubber, and its use in adhesive formulations. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 14, 153-159 (1994).
- Robertson 1987* R.E. Robertson, V.E. Mindroiu. Fracture surface characteristics of unfilled thermosets. *Polymer Engineering and Science* 27, 55-63 (1987).
- Robertson 2009* J. Robertson, G. Zhong, S. Hofmann, B.C. Bayer, C.S. Esconjauregui, H. Telg, C. Thomsen. Use of carbon nanotubes for VLSI interconnects. *Diamond and Related Materials* 18, 957-962 (2009).
- Rotel 2000* M. Rotel, J. Zahavi, S. Tamir, A. Buchman, H. Dodiuk. Pre-bonding technology based on excimer laser surface treatment. *Applied Surface Science* 154-155, 610-616 (2000).
- Salazar 2007* A. Salazar, S.G. Prolongo, J. Rodríguez. Fracture properties of epoxy/poly(styrene-co-allyl alcohol) blends. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 3227-3236 (2007).
- Salvetat 1999* J.-P. Salvetat, A.J. Kulik, J.-M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 11, 161-165 (1999).
- Sánchez 2011* J. Sánchez. *Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment*. Universidad Rey Juan Carlos (2011, pendiente de defensa).
- Sandler 1999* J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer* 40, 5967-5971 (1999).
- Sandler 2003* J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* 44, 5893-5899 (2003).
- Sapieha 1993* S. Sapieha, J. Cerny, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. Corona versus low pressure plasma treatment: effect on surface properties and adhesion of polymers. *The Journal of Adhesion* 42, 91-102 (1993).
- Schadler 2003* L.S. Schadler. "Polymer-based and polymer-filled nanocomposites" en *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- Schadler 2007* L.S. Schadler, S.K. Kumar, B.C. Benicewicz, S.L. Lewis, S.E. Harton. Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint. *MRS Bulletin* 32, 335-340 (2007).
- Schlesing 2004* W. Schlesing, M. Buhk, M. Osterhold. Dynamic mechanical analysis in coatings industry. *Progress in Organic Coatings* 49, 197-208 (2004).
- Schneberger 1985* G.L. Schneberger. Basic bonding concepts. *Adhesives Age* 28 (1985).
- Schwartz 1997* M.M. Schwartz. *Composite materials. Vol. II: Processing, fabrication, and applications*. Prentice Hall, Old Tappan (1997).

- Seo 2005 M.-K. Seo, S.-J. Park, S.-K. Lee. Influence of atmospheric plasma on physicochemical properties of vapor-grown graphite nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 306-313 (2005).
- Serier 1991 A. Serier, J.P. Pascault, L.T. My. Reactions in aminosilane epoxy prepolymer systems. I. Kinetics of epoxy amine reactions. *Journal of Polymer Science Part A* 29, 209-218 (1991).
- Shahid 2002 M. Shahid, S.A. Hashim. Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22, 235-244 (2002).
- Shanahan 1996 M.E.R. Shanahan, C. Bourgès-Monnier. Effects of plasma treatment on the adhesion of an epoxy composite. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16, 129-135 (1996).
- Shao 2009 L.H. Shao, R.Y. Luo, S.L. Bai, J. Wang. Prediction of effective moduli of carbon nanotube-reinforced composites with waviness and debonding. *Composite Structures* 87, 274-281 (2009).
- Shechter 1956 L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkijy. Glycidyl ether reactions with amines. *Industrial & Engineering Chemistry* 48, 94-97 (1956).
- Shen 2007a J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 3041-3050 (2007).
- Shen 2007b J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Composites: Part A* 38, 1331-1336 (2007).
- Shokrieh 2010 M.M. Shokrieh, R. Rafiee. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites. *Mechanics of Composite Materials* 46, 155-172 (2010).
- Song 2005 Y.S. Song, J.R. Youn. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* 43, 1378-1385 (2005).
- Song 2011 W.Song, A. Gu, G. Liang, L. Yuan. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Applied Surface Science* 257, 4069-4074 (2011).
- Strano 2003 M.S. Strano, M.K. Miller, M.J. Allen, V.C. Moore, M.J. O'Connell, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley. The role of surfactant adsorption during ultra-sonication in the dispersion of single walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3, 81-86 (2003).
- Strobel 1995 M. Strobel, M.J. Walzak, J.M. Hill, A. Lin, E. Karbasheski, C.S. Lyons. A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* 9, 365-383 (1995).
- Strumpler 1999 R. Strümpfer, J. Glatz-Reichenbach. Conducting polymer composites. *Journal of Electroceramics* 3, 329-346 (1999).

- Suárez 2000 J.C. Suárez Bermejo, F. López Martín. *Uniones adhesivas estructurales*. Red CYTED VIII.D, Alicante (2000).
- Takahiro 2006 K. Takahiro, O. Masayasu. Carbon nanotube dispersion liquid and transparent conductive film using same. N° de patente: WO/2006/132254 (2006).
- Tan 2006 F. Tan, X. Qiao, J. Chen, H. Wang. Effects of coupling agents on the properties of epoxy-based electrically conductive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26, 406-413 (2006).
- Terenzi 2008 A. Terenzi, C. Vedova, G. Lelli, J. Mijovic, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny. Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 68, 1862-1868 (2008).
- Thostenson 2001 E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 61, 1899-1912 (2001).
- Tibbetts 1987 G.G. Tibbetts, C.P. Beetz. Mechanical properties of vapour-grown carbon fibres. *Journal of Physics D: Applied Physics* 20, 292-297 (1987).
- Tibbetts 2007 G.G. Tibbetts, M.L. Lake, K.L. Strong, B.P. Rice. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology* 67, 1709-1718 (2007).
- Turi 1997 E.A. Turi. *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press, London (1997).
- Vaisman 2006 L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 37-46 (2006).
- Valentini 2004 L. Valentini, D. Puglia, E. Frulloni, I. Armentano, J.M. Kenny, S. Santucci. Dielectric behavior of epoxy matrix/single-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology* 64, 23-33 (2004).
- Valentini 2008 L. Valentini, D. Puglia, F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese, J.M. Kenny. Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 68, 1008-1014 (2008).
- Vasenin 1969 R.M. Vasenin. *Adhesion: fundamentals and practice*. Maclaren and Sons, London (1969).
- Vrentas 2003 J.S. Vrentas, C.M. Vrentas. Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 41, 785-788 (2003).
- Wadley 2005 L. Wadley. Putting ochre to the test: replication studies of adhesives that may have been used for hafting tools in the Middle Stone Age. *Journal of Human Evolution* 49, 587-601 (2005).
- Wang 2006 J. Wang, Z. Fang, A. Gu, L. Xu, F. Liu. Effect of amino-functionalization of multi-walled carbon nanotubes on the dispersion with epoxy resin matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 97-104 (2006).

- Wang 2008a S.C. Wang, H. Yang, S. Banerjee, I.P. Herman, D.L. Akins. AOT dispersed single-walled carbon nanotubes for transistor device application. *Materials Letters* 62, 843-845 (2008).
- Wang 2008b G. Wang, J. Guo, Z. Qu. Preparation of carbon nanotube/epoxy resin composite material by mixing amido carbon nanotube and epoxy resin, ultrasonic oscillations dispersing, magnetic stirring, adding curing agent, removing bubble at vacuum condition, and curing. N° de patente: CN101104726-A (2008).
- Wang 2010 D.H. Wang, S. Sihn, A.K. Roy, J.-B. Baek, L.-S. Tan. Nanocomposites based on vapor-grown carbon nanofibers and an epoxy: functionalization, preparation and characterization. *European Polymer Journal* 46, 1404-1416 (2010).
- Wei 2001 B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 79, 1172-1174 (2001).
- Whitney 1982 J.M. Whitney, C.E. Browning, W. Hoogsteden. A double cantilever beam test for characterizing mode I delamination of composite materials. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1, 297-313 (1982).
- Williams 1955 M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society* 77, 3701-3707 (1955).
- Wingfield 1993 J.R.J. Wingfield. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 13, 151-156 (1993).
- Wong 1997 E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* 277, 1971-1975 (1997).
- Wright 1991 W.W. Wright. The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon-fibre reinforced composites. *Composites* 12, 201-205 (1991).
- Wu 2004 J. Wu, D.D.L. Chung. Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy. *Carbon* 42, 3039-3042 (2004).
- Wyland 2006 C. Wyland. Directionally-conductive adhesive tape arrangement for electrically coupling integrated circuit components, comprises parallel carbon nanotubes arranged between opposing surface of tape base, to conduct electricity between the surfaces. N° de patente: WO2006048847-A1, EP1809716-A1, KR2007083948-A, CN101094901-A, JP2008519122-W, EP1809716-B1, DE602005007626-E, US2009127712-A1, TW200629510-A (2006).
- Xiao 1997 G.Z. Xiao, M. Delamar, M.E.R. Shanahan. Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science* 65, 449-458 (1997).
- Xu 2004 L.R. Xu, V. Bhamidipati, W.-H. Zhong, J. Li, C.M. Lukehart, E. Lara-Curzio, K.C. Liu, M.J. Lance. Mechanical property characterization of a polymeric nanocomposite reinforced by graphitic nanofibers with reactive linkers. *Journal of Composite Materials* 38, 1563-1582 (2004).

- Xu 2007 L.R. Xu, L. Li, C.M. Lukehart, H. Kuai. Mechanical characterization of nanofiber-reinforced composite adhesives. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 2546-2548 (2007).
- Xu 2005 L.R. Xu, S. Sengupta. Interfacial stress transfer and property mismatch in discontinuous nanofiber/nanotube composite materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5, 620-626 (2005).
- Yang 2008 K. Yang, M. Gu, Y. Jin, G. Mu, X. Pan. Influence of surface treated multi-walled carbon nanotubes on cure behavior of epoxy nanocomposites. *Composites: Part A* 39, 1670-1678 (2008).
- Yaping 2006 Z. Yaping, Z. Aibo, C. Qinghua, Z. Jiaoxia, N. Rongchang. Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites. *Materials Science and Engineering A* 435-436, 145-149 (2006).
- Ying 2002 Z. Ying, J.-H. Du, S. Bai, F. Li, C. Liu, H.-M. Cheng. Mechanical properties of surfactant-coating carbon nanofiber/epoxy composite. *International Journal of Nanoscience* 1, 425-430 (2002).
- Young 1805 T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 95, 65-87 (1805).
- Yu 2009 S. Yu, M.N. Tong, G. Critchlow. Wedge test of carbon-nanotube-reinforced epoxy adhesive joints. *Journal of Applied Polymer Science* 111, 2957-2962 (2009).
- Yurekli 2004 K. Yurekli, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Journal of American Chemical Society* 126, 9902-9903 (2004).
- Zalucha 1990 D.J. Zalucha, S.C. Johnson Wax. "Adhesives and Adhesion" en *Engineered Materials Handbook. Vol. 3: Adhesives and Sealants*. ASM International, Ohio (1990).
- Zhai 2006 L. Zhai, G. Ling, J. Li, Y. Wang. The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive. *Materials Letters* 60, 3031-3033 (2006).
- Zhai 2008 L.L. Zhai, G.P. Ling, Y.W. Wang. Effect of nano- Al_2O_3 on adhesion strength of epoxy adhesive and steel. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 28, 23-28 (2008).
- Zhamu 2007 A. Zhamu, Y. Hou, W.-H. Zhong, J.J. Stone, J. Li, C.M. Lukehart. Properties of a reactive-graphitic-carbon-nanofibers-reinforced epoxy. *Polymer Composites* 28, 605-611 (2007).
- Zhou 1999a J. Zhou, J.P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer* 40, 5505-5512 (1999).
- Zhou 1999b J. Zhou, J.P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 40, 5513-5522 (1999).
- Zhu 2004 J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, A.M. Imam, K. Lozano, E.V. Barrera. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes. *Advanced Functional Materials* 14, 643-648 (2004)

LISTADO DE NORMAS UTILIZADAS

<i>ASTM D4496-04</i>	Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials.
<i>ASTM D5418-07</i>	Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Dual Cantilever Beam).
<i>ASTM D5573-99</i>	Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints.
<i>ASTM D5868-01</i>	Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding.
<i>ASTM D638-02</i>	Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
<i>CIE/EIC 93:1980</i>	Methods of test for volume resistivity and surface resistivity.
<i>ISO 11357-2:1999</i>	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature.
<i>ISO 25217:2009</i>	Adhesives – Determination of the mode I adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens.
<i>ISO 4287:1997</i>	Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters.

UNE-EN ISO 4611:2008 Plásticos – Determinación de los efectos de la exposición a calor húmedo, pulverización de agua y niebla salina.

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1.	Liquid drop in equilibrium on a solid surface	13
I.2.	Mechanical interlocking [<i>Hull 1996</i>].....	16
I.3.	Two different surface topographies	17
I.4.	Chemical bonding [<i>Hull 1996</i>]	19
I.5.	Electrostatic attraction [<i>Hull 1996</i>].....	20
I.6.	Cationic groups at the end of molecules attracted to an anionic surface, resulting in polymer orientation at the surface [<i>Hull 1996</i>].....	20
I.7.	Molecular entanglement following interdiffusion [<i>Hull 1996</i>].....	21
I.8.	Scheme of the effect of the peel ply removal from the composite surface	26
I.9.	Possible fracture types in peel ply removal [<i>Flinn 2006</i>]	27
I.10.	Scheme of a nozzle for atmospheric plasma treatment [<i>Noeske 2004</i>].....	29
I.11.	Lap shear strength of solvent-cleaned plain carbon steel joints with different adhesives [<i>Fisher 2005</i>]	41
I.12.	DGEBA.....	42
I.13.	Typical applications of conducting composites according to their electrical resistivity [<i>Ma 2010</i>].....	46
I.14.	TEM micrographs of carbon nanotubes: (a) single-walled [<i>Miyagawa 2004</i>], (b) double-walled [<i>Govindaraj 2006</i>], (c) multiwalled [<i>Salvetat 1999</i>].....	48
I.15.	Structure of carbon nanotubes: (a) zig-zag, (b) armchair, (c) chiral [<i>Grobert 2007</i>].....	48
I.16.	Scheme of different structures of carbon nanofibres	52
I.17.	TEM micrographs of carbon nanofibres with different structure: (a) platelet [<i>Chen 2007a</i>], (b) cup-stacked [<i>Tibbetts 2007</i>].....	53
I.18.	Scheme of a three-roll mini-calender.....	59

I.19.	Schematic representation of the mechanism by which surfactants help to disperse SWCNT: (a) SWCNT encapsulated in a cylindrical surfactant micelle (both cross section and side-view, (b) hemimicellar adsorption of surfactant molecules on a SWCNT [Yurekli 2004].....	64
I.20.	Mechanism of nanotube isolation from bundle obtained by ultrasonication and surfactant stabilization [Strano 2003]	64
I.21.	Schematic sketch of the resistivity of a composite as a function of filler concentration for isotropic particles: (a) too low concentration of filler, particles isolated, (b) single conductive path, (c) conductive network saturated	75
I.22.	Effect of filler aspect ratio on the critical filler concentration needed to induce bulk conductivity in a filled polymer [Bigg 1984]	76
I.23.	Schematic sketches show the effect of 1D filler on the conductivity of polymer composite [Al-Saleh 2009].....	78
III.1.	Molecule of DGEBA.....	93
III.2.	Molecule of DDM.....	94
III.3.	Scheme of the vacuum bag used to manufacture the composite material panels	97
III.4.	Scheme of the manufacturing procedure of nanoreinforced adhesives.....	105
III.5.	Different surface profiles: (a) primary profile, (b) roughness profile, (c) waviness profile	110
III.6.	Scheme of the specimens used for the tensile tests	116
III.7.	Scheme of a single lap joint	118
III.8.	Scheme of the adhesive joint used for the DCB tests	119
III.9.	Linear fits used to determine the parameters Δ (a) and n (b)	121
III.10.	Area used for the calculation of G_{IC} using the area method.....	121
IV.1.	FEG-SEM micrographs of carbon nanofibres.....	124
IV.2.	TEM micrographs of carbon nanofibres	125
IV.3.	TEM micrographs of <i>cup-stacked</i> carbon nanofibres	126
IV.4.	FEG-SEM micrographs of carbon nanotubes	127
IV.5.	TEM micrographs of carbon nanotubes.....	128
IV.6.	SEM micrographs of carbon fibre/epoxy laminates: (a) cross section, (b) longitudinal section, (c, d) surface	129
IV.7.	2D surface profile of the untreated composite surface.....	130
IV.8.	Drops of water (a) and glycerol (b) on an untreated composite surface	131

IV.9.	(a) Surface of the composite treated by peel ply. (b) Ply used for the treatment, after removing.....	132
IV.10.	Surface of the grit blasted composite.....	133
IV.11.	Surface of the plasma treated composite.....	133
IV.12.	2D roughness profile of the surfaces treated with peel ply (a), grit blasting (b) and plasma (c)	134
IV.13.	Drops of water on a grit basted (a) and a plasma treated (b) surface.....	137
IV.14.	Surface energy of the composites with different surface treatments	139
IV.15.	Viscosity of DGEBA and DGEBA/CNF mixtures as a function of temperature	141
IV.16.	Arrhenius relationship of viscosity versus temperature of uncured epoxy resin reinforced with 1 wt. % CNF	142
IV.17.	Experimental data and WLF fit of DGEBA reinforced with 1 wt.% CNF	144
IV.18.	Viscosity of DGEBA and DGEBA/CNT mixtures as a function of temperature	145
IV.19.	Viscosity of DGEBA and mixtures with different nanoreinforcements: (a) 0.25 wt. %, (b) 0.5 wt. %	148
IV.20.	Dynamic DSC thermograms of stoichiometric mixtures DGEBA/DDM/CNF	149
IV.21.	The most stable configurations of DGEBA and DDM.....	151
IV.22.	Conversion (a) and reaction rate (b) versus temperature for epoxy resins with different contents of CNF	153
IV.23.	Dynamic DSC thermograms of stoichiometric mixtures ($r = 1$) DGEBA/DDM/CNT	154
IV.24.	Conversion versus temperature for epoxy resin and nanocomposites with different stoichiometric ratios	157
IV.25.	TEM micrograph of epoxy resin with CNT. The image in the bottom left corner corresponds to image analysis of frequency distributions	158
IV.26.	Conversion versus temperature for epoxy nanocomposites precured and without precuring treatment.....	159
IV.27.	Comparison of experimental data (dotted curves) with the kinetic model data (lines) for the isothermal curing of epoxy resins with CNT.....	162
IV.28.	TEM micrographs of epoxy resin with different contents of CNT: (a, b) 0.1, (c, d) 0.25 wt.%	163
IV.29.	TEM micrographs of epoxy resin with different contents of CNF: (a, b) 0.25, (c, d) 0.5, (e, f) 1 wt.%	164

IV.30.	FEG-SEM micrographs of E-0.25NT (a-c) and E-0.25NTp (d-f).....	167
IV.31.	DSC thermograms of epoxy resin with carbon nanofibers (a) and nanotubes (b).....	168
IV.32.	Storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).....	171
IV.33.	Loss tangent of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).....	174
IV.34.	Strength-strain curves of epoxy resin and nanocomposites	175
IV.35.	Tensile properties of epoxy resin and nanocomposites with CNF and CNT .	176
IV.36.	SEM micrographs of the initiation and propagation zones of the fracture surfaces of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f).....	178
IV.37.	SEM micrographs of the catastrophic failure zone of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f).....	179
IV.38.	SEM micrographs of the fracture surfaces of nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (a, b) and 0.25 wt.% CNF (c, d).....	181
IV.39.	Electric current as a function of the voltage applied.....	183
IV.40.	Electrical resistivity of epoxy resin and nanocomposites	183
IV.41.	Variation of the temperature of the samples as a function of the voltage applied.....	185
IV.42.	Water uptake of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).....	188
IV.43.	Fitted curves to equation (IV.5) of the epoxy nanocomposites with CNF (a) and CNT (b).....	190
IV.44.	Comparison between the water uptake of DMTA and tensile test specimens of epoxy resin E-0	192
IV.45.	Glass transition temperature (determined by DSC) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water.....	194
IV.46.	DMTA curves of epoxy resin E-0 (a) and nanocomposites E-0.25NF (b), E-0.5NF (c), E-1NF (d), E-0.1NTp (e) and E-0.25NTp (f).....	196
IV.47.	Glassy storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water	199
IV.48.	Rubbery storage modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water.....	200

IV.49.	Glass transition temperature (determined by DMTA) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water.....	202
IV.50.	Young's modulus of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water	206
IV.51.	Tensile strength of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water	207
IV.52.	Elongation at break of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of absorbed water	208
IV.53.	SEM micrographs of the initiation and propagation zones of the fracture surfaces of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f) after ageing for 60 days.....	210
IV.54.	SEM micrographs of the catastrophic failure zone of neat epoxy (a, b) and nanocomposites with 0.1 wt.% CNT (c, d) and 0.25 wt.% CNF (e, f) after ageing for 60 days.....	211
IV.55.	SEM micrographs of the initiation and propagation zone of the fracture surfaces of epoxy resin with 0.5 wt.% CNF: (a, b) before ageing, (c, d) after ageing for 60 days.....	212
IV.56.	Wetting envelopes of the substrates and surface tension of the adhesives	213
IV.57.	Contact angle of (a) a drop of D-0.25NF on a grit blasted laminate surface and (b) a drop of D-0.25NT on an untreated laminate surface	215
IV.58.	Lap shear strength of adhesive joints of peel ply treated laminates and diferent adhesives.....	216
IV.59.	SEM micrographs of the face with adhesive of the broken joints of peel ply treated adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f)	217
IV.60.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with peel ply treated adherends and adhesive with CNT.....	218
IV.61.	SEM micrographs of the face without adhesive of the broken joints with peel ply treated adherends.....	219
IV.62.	SEM micrographs of the cross section of a tested joint with peel ply treated adherends	220
IV.63.	SEM micrographs of the face with adhesive of the broken joints of grit blasted adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f).....	222
IV.64.	SEM micrographs of the face without adhesive of the broken joints of grit blasted adherends and adhesives E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f).....	224

IV.65.	Detail of the cohesive failure of the adhesive E-0.25NTp in a joint of grit blasted adherends	225
IV.66.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with plasma treated adherents and adhesive E-0: (a, b) face with adhesive, (c, d) face without adhesive	227
IV.67.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints with plasma treated adherents and adhesive E-0.5NF: (a, b, c) face with adhesive, (d) face without adhesive.....	228
IV.68.	SEM micrographs of the fracture surface of joints with plasma treated adherends and adhesive with 0.5 % CNF: zone with adhesive failure.....	229
IV.69.	SEM micrographs of the fracture surface of joints of plasma treated adherends and adhesive E-0.25NTp (face with adhesive)	230
IV.70.	Load-displacement curves obtained in DCB tests: (a) the crack progresses continuously, (b) unstable “stick-slip” crack growth behaviour	231
IV.71.	R-curves of adhesive joints with peel ply treated laminates	231
IV.72.	Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of peel ply treated laminates	233
IV.73.	Macroscopic view of the fracture surface of the joints of peel ply treated laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c). 1 is the surface of the composite, 2 is the surface of the adhesive that was in contact with the substrate (adhesive failure) and 3 is the fracture surface of the adhesive (cohesive failure within the adhesive).....	234
IV.74.	SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates: (a) E-0, (b) E-0.25NTp	235
IV.75.	SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with neat epoxy adhesive	236
IV.76.	FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with CNF reinforced adhesive	236
IV.77.	FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of peel ply treated laminates with CNT reinforced adhesive	237
IV.78.	R-curves of adhesive joints with grit blasted laminates.....	238
IV.79.	Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of grit blasted laminates	239
IV.80.	Macroscopic view of the fracture surface of the joints of grit blasted laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c)	239

IV.81.	Micrographs of the fracture surface of DCB joints of grit blasted laminates: (a, b) E-0, (c, d) E-0.5NF, (e, f) E-0.25NTp.....	241
IV.82.	FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of grit blasted laminates: (a, b) E-0.5NF, (c, d) E-0.25NTp.....	242
IV.83.	R-curves of adhesive joints with plasma treated laminates	244
IV.84.	Comparison of the mean propagation values of G_{IC} as a function of the adhesive composition and the calculation method, of joints of plasma treated laminates	244
IV.85.	Macroscopic view of the fracture surface of the joints of plasma treated laminates with E-0 (a), E-0.5NF (b) and E-0.25NTp (c)	245
IV.86.	SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of plasma treated laminates: (a, b) E-0, (c, d) E-0.5NF, (e, f) E-0.25NTp.....	246
IV.87.	FEG-SEM micrographs of the fracture surface of DCB joints of plasma treated laminates with adhesive E-0.25NTp	247
IV.88.	Lap shear strength of the adhesive joints of peel ply treated laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive	249
IV.89.	SEM micrographs of the face with adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and peel ply treated adherends	250
IV.90.	SEM micrographs of the face without adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and peel ply treated adherends.....	252
IV.91.	SEM micrographs of the fracture surface of the epoxy adhesive (a) and the epoxy matrix of the laminate (b).....	253
IV.92.	Lap shear strength of the adhesive joints of grit blasted laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive	254
IV.93.	SEM micrographs of the fracture surface of aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and grit blasted adherends. All micrographs except (d) correspond to the face with adhesive	255
IV.94.	Lap shear strength of the adhesive joints of plasma treated laminates, showing the effect of ageing and composition of the adhesive	256
IV.95.	SEM micrographs of the face with adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and plasma treated adherends	258
IV.96.	SEM micrographs of the face without adhesive of tested aged adhesive joints with adhesive E-0 (a, b), E-0.5NF (c, d) and E-0.25NTp (e, f) and plasma treated adherends	259

IV.97.	LSS of adhesive joints with different epoxy adhesives.....	261
IV.98.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of <i>peel ply</i> treated laminates with H9492 (a, b) and H9497 (c, d)	261
IV.99.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of grit blasted laminates with H9492 (a, b) and H9497 (c, d).....	263
IV.100.	SEM micrographs of the fracture surface of adhesive joints of plasma treated laminates and adhesive H9497	263
IV.101.	LSS of adhesive joints with peel ply treated and grit blasted adherends. Effect of the modification of the adhesive	264
IV.102.	SEM micrographs of the fracture surface surface of adhesive joints with H9492-0.25NT, with peel ply treated (a) and grit blasted (b) laminates.....	265
V.1.	Comparison of glass transition temperature obtained by DSC and DMTA...272	
V.2.	Comparison of different properties of the adhesives: T_g , ΔH_p and M_s	277
V.3.	Relation between the polar surface energy of the laminates and the lap shear strength of the joints with adhesive E-0.....	279
V.4.	Lap shear strength of adhesive joints modified DGEBA/DDM adhesive: effect of CNF content and surface treatment of the laminates	281
V.5.	Mode I adhesive fracture energy calculated using the corrected beam theory, as a function of adhesive composition and surface treatment of the laminates	282
V.6.	Lap shear strength of adhesive joints before ageing and after 800 h of hydrothermal ageing.....	283
V.7.	Lap shear strength of adhesive joints with commercial and basic epoxy adhesives modified with carbon nanotubes.....	285

ÍNDICE DE TABLAS

I.1.	Some properties of different carbon fibres [<i>Miravete 2001</i>]	5
I.2.	Some properties of a carbon fibre/epoxy ply [<i>Gay 2003</i>].....	5
I.3.	Surface energy of the components of an adhesive joint of carbon fibre/epoxy composite with an epoxy adhesive	15
I.4.	Main characteristics of the surface treatments described above	36
I.5.	Volume shrinkage of common adhesives [<i>Schneberger 1985</i>].....	41
I.6.	Properties of a standard DGEBA resin cured with methylene dianiline [<i>Petrie 2006</i>]	43
I.7.	Comparative data of SWCNT, MWCNT and CNF	55
I.8.	Mechanical properties of epoxy nanocomposites with CNF and CNT.....	69
I.9.	Thermal properties of epoxy nanocomposites with CNF and CNT.....	74
I.10.	Electrical resistivity of epoxy nanocomposites with CNF and CNT	79
I.11.	Lap shear strength of different adhesive joints: comparison between neat and nanoreinforced epoxy adhesive.....	87
III.1.	Properties of the carbon nanofibres GANF-1 [<i>Antolin</i>].....	95
III.2.	Properties of carbon nanotubes Nanocyl-3152 [<i>Nanocyl</i>].....	95
III.3.	Properties of cured prepregs based on the fibre type [<i>Hexcel</i>]	97
III.4.	Typical properties of commercial adhesives cured for 7 days at 22 °C [<i>Henkel</i>]	99
III.5.	Properties of the peel ply [<i>Airtech</i>].....	101
III.6.	Nomenclature of the different materials manufactured in this work	106
IV.1.	Surface roughness parameters of the untreated surface obtained with a profilometer.....	130
IV.2.	Surface roughness parameters of the untreated surface obtained with image analysis software	130

IV.3.	Surface roughness parameters obtained with the profilometer	135
IV.4.	Surface roughness parameters obtained with the software of image analysis.....	135
IV.5.	Contact angles (°) of water and glycerol on composite surfaces.....	138
IV.6.	Activation energy at low (E_a^L) and high (E_a^H) temperature calculated by Arrhenius equation and constant coefficients (C_1 and C_2) calculated by WLF equation	142
IV.7.	Activation energy at low (E_a^L) and high (E_a^H) temperature calculated by Arrhenius equation and constant coefficients (C_1 and C_2) calculated by WLF equation	147
IV.8.	Summary of DSC results of CNF/epoxy nanocomposites	149
IV.9.	Size of the DGEBA and DDM molecules.....	151
IV.10.	Conversion at the maximum reaction rate for epoxy resin with CNF.....	153
IV.11.	Summary of dynamic DSC results of CNT/epoxy nanocomposites	155
IV.12.	Conversion at the maximum reaction rate for epoxy resin with CNT ($r=1$)..	155
IV.13.	Summary of isothermal DSC results at 100 °C	160
IV.14.	Kinetic parameters from isothermal DSC thermograms	162
IV.15.	Glass transition temperature of epoxy resin and nanocomposites	169
IV.16.	Storage modulus in glassy and rubbery state and glass transition temperature obtained by DMTA.....	172
IV.17.	Tensile properties of epoxy resin and nanocomposites with CNF and CNT .	176
IV.18.	Absorbed water in saturation and diffusion coefficients of epoxy resin and nanocomposites.....	191
IV.19.	T_g (°C) of epoxy nanocomposites as a function of ageing time	193
IV.20.	Decrease of T_g (determined by DSC) per 1 % of water uptake.....	195
IV.21.	Decrease of T_g (determined by DMTA) per 1 % of water uptake.....	201
IV.22.	Young's modulus (GPa) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.....	203
IV.23.	Tensile strength (MPa) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.....	203
IV.24.	Elongation at break (%) of epoxy resin and nanocomposites with CNF (a) and CNT (b) as a function of ageing time.....	204
IV.25.	Contact angle of neat and modified epoxy adhesives on carbon fibre/epoxy laminates as a function of the surface treatment	214
IV.26.	Lap shear strength of adhesive joints of grit blasted adherends.....	221

IV.27.	Lap shear strength of adhesive joints of plasma treated adherends	226
V.1.	Mechanical properties of adhesive joints with E-0	278
V.2.	Failure mode of adhesive joints with E-0	280
V.3.	Variation of LSS of adhesive joints after hydrothermal ageing for 800 h	284