ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPÓXICA REFORZADOS CON NANOTUBOS DE TITANATO Y SU CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TÉRMICA

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

TAMAYO AGUILAR ALEX IVAN
alex.tamayo@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. PONTÓN BRAVO PATRICIA ISABEL, Ph.D.
patricia.ponton@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. GUERRERO BARRAGÁN VÍCTOR HUGO, Ph.D.
victor.guerrero@epn.edu.ec

QUITO, abril 2020

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por **ALEX IVAN TAMAYO AGUILAR**, bajo nuestra supervisión.

ING. PONTÓN BRAVO PATRICIA ISABEL, PhD

DIRECTORA DEL PROYECTO

ING. GUERRERO BARRAGÁN VÍCTOR HUGO, PhD

CODIRECTOR DEL PROYECTO

DECLARACIÓN

Yo, **Alex Ivan Tamayo Aguilar**, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mi derecho de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

_____

Tamayo Aguilar Alex Ivan

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi amada madre, Helen Aguilar, a quien le debo mi título de Ingeniero Mecánico.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi directora de tesis, Patricia Pontón, cuya mentoría consolidó mi potencial como profesional.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN i

DECLARACIÓN ii

DEDICATORIA iii

AGRADECIMIENTO iv

ÍNDICE DE CONTENIDO v

ÍNDICE DE FIGURAS vii

ÍNDICE DE TABLAS viii

RESUMEN ix

ABSTRACT x

INTRODUCCIÓN 1

Pregunta de Investigación 2

Objetivo general 2

Objetivos específicos 2

1. MARCO TEÓRICO 4

1.1. Resina epóxica 4

1.1.1. Proceso de curado de la resina epóxica 4

1.1.2. Agentes de curado de la resina epóxica 6

1.2. Nanotubos de titanato 7

1.2.1. Síntesis de nanotubos de titanato 8

1.3. Materiales compuestos de matriz polimérica termoestable 10

1.3.1. Nanocompuestos de matriz termoestable 10

1.3.2. Modelos micromecánicos 11

1.3.3. Técnicas experimentales para determinar el módulo de Young de un compuesto de matriz termoestable 13

1.3.3.1. Ensayo de tracción 13

1.3.3.2. Indentación instrumentada 14

1.3.3.3. Análisis dinámico mecánico 17

1.4. Estudios de casos de materiales compuestos de matriz epóxica reforzados con nanotubos de titanato 18
2. METODOLOGÍA 22
2.1. Materiales 22
2.1.1. Resina epóxica 22
2.1.2. Agente de curado 22
2.1.2.1. Nanotubos de titanato protonados 22
2.2. Preparación de materiales compuestos 22
2.3. Caracterización de los materiales compuestos 25
2.3.1. Ensayo de microindentación 25
2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido 26
2.3.3. Análisis termogravimétrico 26
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 28
3.1. Ensayo de microindentación 28
3.2. Calorimetría diferencial de barrido 32
3.3. Análisis termogravimétrico 33
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 35
4.1. Conclusiones 35
4.2. Recomendaciones 36
BIBLIOGRAFÍA 37
ANEXOS 43
A. Anexo I. Datos técnicos de la resina epóxica EPON 828 43
B. Anexo II. Resultados del ensayo de microindentación 45
C. Anexo III. Micrografías DEL ENSAYO DE MICROINDENTACIÓN 46
D. Anexo IV. Propiedades mecánicas de los p-TTNT y de la resina epóxica utilizadas para los modelos micromecánicos. 48
E. Anexo V. Gráficas de análisis DSC 50
F. Anexo VI. Gráficas de análisis TGA 54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Grupo funcional epóxico 4
Figura 1.2 Estructura química del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA)..... 4
Figura 1.3. Etapas del proceso de curado de la resina epóxica 5
Figura 1.4 Dietilentriamina (DETA) 6
Figura 1.5 Mecanismos de curado entre la resina epóxica y aminas 7
Figura 1.6 Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un aglomerado de TTNT 8
Figura 1.7 Morfología de los p-TTNT (a) imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y (b) representación esquemática mostrando grupos hidroxilos (-OH) superficiales9
Figura 1.8 Dimensiones de la probeta tipo V según la norma ASTM D638-14.....14
Figura 1.9 Típica curva esfuerzo vs. deformación de un material termoestable 14
Figura 1.10 Geometría de la punta de un indentador tipo Berkovich.....15
Figura 1.11 Parámetros relevantes de la curva de microindentación 16
Figura 1.12 Diagrama de DMA típico, donde se presentan las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura 18
Figura 1.13 Funcionalización de p-TTNT con un agente de silano.....19
Figura 1.14 Representación de los enlaces puente hidrógeno formados entre resina epóxica y óxidos superficiales.....20
Figura 1.15 Mecanismo de reacción propuesto en el presente trabajo entre los grupos hidroxilos superficiales de los p-TTNT y los grupos epóxicos durante el proceso de curado entre la resina epóxica y aminas.....21
Figura 2.1 Procedimiento para la preparación para compuestos p-TTNT/resina epóxica.24
Figura 2.2 Probetas de los compuestos EP-0,5; EP-1,5 y EP-3,0.....25
Figura 2.3 Una probeta de EP siendo ensayada por microindentación 26
Figura 3.1 Curvas de carga vs. desplazamiento de la resina epóxica y de los compuestos ensayados mediante microindentación 28
Figura 3.2 Valores experimentales del módulo de Young de los compuestos preparados y su comparación con valores teóricos calculados mediante modelos micromecánicos 29
Figura 3.3 Valores experimentales de dureza de los compuestos preparados y su comparación con valores teóricos calculados mediante modelos micromecánicos.....31
Figura 3.4 Relación entre la dureza y el módulo de Young (H/E) en función de la fracción en peso de refuerzo para compuestos de matriz epóxica reforzados con p-TTNT, MWCNT y nanoarcillas organofílicas.....32
Figura C.1 Micrografía de EP tomada posterior a ensayo de microindentación 46
Figura C.2 Micrografía de EP-1,5 tomada posterior a ensayo de microindentación 46

Figura C.3 Micrografía de EP-3,0 tomada posterior a ensayo de microindentación 47
Figura E.1 Análisis DSC para EP_1.....50
Figura E.2 Análisis DSC para EP_2.....50
Figura E.3 Análisis DSC para EP-0,5_1.....51
Figura E.4 Análisis DSC para EP-0,5_2.....51
Figura E.5 Análisis DSC para EP-1,5_1.....52
Figura E.6 Análisis DSC para EP-1,5_2.....52
Figura E.7 Análisis DSC para EP-3,0_1.....53
Figura E.8 Análisis DSC para EP-3,0_1.....53
Figura F.1 Análisis TGA para EP 54
Figura F.2 Análisis TGA para EP-0,5 54
Figura F.3 Análisis TGA para EP-1,5 55
Figura F.4 Análisis TGA para EP-3,0 55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Modelos Micromecánicos empleados para la predicción de módulo de Young. 12
Tabla 1.1 Modelos Micromecánicos empleados para la predicción de módulo de Young. (*Continuación*) 13
Tabla 1.2 Estudios existentes que usan TTNT como refuerzo en una matriz epóxica.....19
Tabla 2.1 Nomenclatura de los compuestos epóxidos según su cantidad de p-TTNT.....23
Tabla 3.1 Valores de la T_g obtenidos del análisis DSC para cada compuesto.....33
Tabla 3.2 Contenidos másicos residuales de los compuestos obtenidas mediante TGA. 33
Tabla 3.3 Temperaturas de degradación de los compuestos obtenidas mediante TGA. ..34
Tabla B.1 Valores de módulo de Young y dureza determinadas por el ensayo de microindentación.....45

RESUMEN

Los nanotubos de titanato protonados (p-TTNT) presentan propiedades ideales para reforzar matrices epóxicas, principalmente debido a su alto contenido de grupos hidroxilo superficiales, sin la necesidad de ser modificados superficialmente. Para comprobar su prometedor efecto como refuerzo, se prepararon y caracterizaron compuestos de matriz epóxica con contenidos de p-TTNT menores o iguales a 3 % en peso. Mediante ensayos de microindentación se determinó que los compuestos con un 3 % en peso de p-TTNT presentaron incrementos en su módulo de Young y dureza de 19 y 17 %, respectivamente. A través del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinó que los contenidos de p-TTNT no provocaron un efecto adverso en la temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos, mientras que los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) permitieron verificar que aquellos compuestos con 3% de p-TTNT tuvieron una dispersión apropiada en la matriz epóxica. Finalmente, se compararon los resultados experimentales, tanto del módulo de Young de los compuestos como de su dureza, con valores teóricos obtenidos a partir de modelos micromecánicos, sugiriendo que la distribución aleatoria de los p-TTNT en la matriz, así como su tamaño nanométrico, contribuyeron con el incremento sustancial de dichas propiedades.

Palabras claves: Resina epóxica, nanotubos de titanato, refuerzo hidrofílico, grupos hidroxilo, modelos micromecánicos.

ABSTRACT

Protonated titanate nanotubes (p-TTNT) present ideal properties for reinforcing epoxy matrixes, mainly attributable to their high surface hydroxyl groups content, without the need for surface modification. To verify its promising effect as a reinforcement, epoxy matrix composites incorporated with p-TTNT (≤ 3 wt.%) were prepared and characterized. By means of microindentation tests, it was determined that the compounds with 3 wt. % of p-TTNT presented increases in their Young's modulus and hardness of 19 and 17 %, respectively. Through the differential scanning calorimetry (DSC) analysis it was determined that the extremely low contents of p-TTNT were not sufficient to affect the glass transition temperature (T_g) of the composites and by thermogravimetric analysis (TGA) it was established that composites with 3 wt. % p-TTNT achieved an appropriate dispersion within the epoxy matrix. Finally, the experimental Young moduli of composites were compared with theoretical values, through the application of micromechanical models, suggesting that both the p-TTNT random distribution into the matrix as its nanometric size contributed to the substantial increase of the aforesaid properties.

Keywords: Epoxy resin, titanate nanotubes, hydrophilic reinforcement, hydroxyl group, micromechanical models.

PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPÓXICA REFORZADOS CON TUNGSTATO DE ALUMINIO Y SU CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MECÁNICA

INTRODUCCIÓN

La resina epóxica es una clase dominante de polímero muy utilizada en la industria como revestimiento, aislante eléctrico y adhesivo [1–3], así como en compuestos avanzados diseñados para estructuras aeroespaciales, piezas de automóviles, componentes de aviones, construcción de edificios y sistemas biomédicos [4–6]. La naturaleza química y la densidad de reticulación de la resina epóxica le confieren excelentes propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y térmicas [7,8], que, a su vez, permiten su aplicación en una amplia gama de campos de ingeniería [9–11]. En general, las características de las resinas epóxicas son superiores a las de otros termoestables de uso común, ya que adicionalmente presentan baja densidad, fácil procesamiento, carencia de subproductos volátiles y mínima contracción durante el proceso de curado [12–14]. Sin embargo, algunas de sus aplicaciones potenciales son limitadas, debido a que exhiben menor dureza y rigidez que ciertas resinas fenólicas y poliésteres insaturados [15].

Una alternativa prometedora para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros es la incorporación de una fase más rígida, es decir, un nanorefuerzo cerámico [16–18]. Por lo tanto, las nanoestructuras unidimensionales, como los nanotubos de titanato (TTNT), que exhiben un área superficial específica alta (196-316 m^2g^{-1}) [19] y un módulo de Young significativamente elevado (~ 260 GPa) [20], pueden considerarse como un refuerzo viable [21]. Aunque los TTNT no han sido ampliamente utilizados como refuerzo como en el caso de los nanotubos de carbono (CNT), distintas ventajas, como rutas de síntesis más simples y económicas, junto con una química de superficie activa, los sitúan como una alternativa prometedora [19,22,23]. En las últimas décadas, los TTNT ricos en sodio (Na-TTNT) han sido sintetizados a través de un método hidrotérmico alcalino, y posteriormente sometidos a un tratamiento ácido para producir nanotubos de titanato protonados (p-TTNT) [24–26]. A diferencia de los primeros, los p-TTNT exhiben una abundancia de grupos hidroxilo superficiales (5,8 grupos -OH por nm^2), lo que determina tanto su naturaleza hidrofílica como su propensión a rutas de funcionalización para incorporar grupos orgánicos en su superficie [27,28]. Así, las funcionalizaciones se emplean para superar los inconvenientes intrínsecos de los nanocompuestos poliméricos relacionados con la dispersión de TTNT en matrices poliméricas, la aglomeración y la

interacción matriz-refuerzo [29,30]. Varias funcionalizaciones de la superficie de los TTNT han sido reportadas en la literatura, generalmente utilizando agentes de acoplamiento de silano o surfactantes, para obtener propiedades hidrofóbicas, y de esta forma mejorar la adhesión interfacial entre el polímero y los nanotubos, así como su grado de dispersión en la matriz. Dichas modificaciones han sido eficientes en el caso de matrices termoplásticas, tales como polietileno de alta densidad [31], poliestireno [32,33] y poliamida 11 [34].

En los últimos años, los efectos de reforzar la resina epóxica con TTNT funcionalizados, tanto ricos en sodio como protonados, han sido estudiados brevemente sin grandes avances. De hecho, existe una falta de investigación sobre el efecto de p-TTNT vírgenes (sin ninguna funcionalización) en las propiedades térmicas y mecánicas de compuestos de matriz epóxica, pese a que, en condiciones de post-curado adecuadas, los grupos hidroxilo superficiales podrían participar en el proceso de reticulación [38–41]. Además, los estudios reportados hasta el momento no contemplaron la compatibilidad entre los p-TTNT vírgenes y la resina epóxica, atribuible a la naturaleza hidrofílica mutua entre ambos componentes del material compuesto [39]. Por lo tanto, la incorporación de p-TTNT vírgenes dentro de esta matriz no solamente mejoraría la interacción interfacial nanotubo-resina epóxica [43–45], sino que también favorecería una distribución adecuada del refuerzo debido a su compatibilidad inherente con la matriz, sin la necesidad de un tratamiento de funcionalización complejo. En este contexto, el objetivo de este trabajo es incorporar contenidos extremadamente bajos de p-TTNT virgen de hasta 3 % en peso (~ 1 % en volumen) en una matriz epóxica de ingeniería para evaluar sus efectos en las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos preparados.

Pregunta de Investigación

¿Pueden los nanotubos de titanato emplearse como refuerzo en compuestos de matriz epóxica para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas?

Objetivo general

Preparar compuestos de matriz epóxica reforzados con nanotubos de titanato y caracterizarlos a través de ensayos mecánicos y térmicos.

Objetivos específicos

- Preparar compuestos de matriz epóxica reforzados con distintos porcentajes en peso de TTNT.

- Caracterizar mecánica y térmicamente la matriz epóxica y los compuestos preparados para determinar la fracción óptima de TTNT.
- Aplicar modelos de micromecánica para predecir el módulo de elasticidad de los compuestos reforzados con TTNT, y compararlos con los valores experimentales.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Resina epóxica

La resina epóxica es un oligómero o prepolímero de bajo peso molecular que contiene más de un grupo funcional epóxico Figura 1.1 en su estructura química y que, a través de un proceso de curado, se convierte en un polímero termoestable [4]. Se considera como un polímero de adición, ya que durante su reacción de curado no produce subproductos volátiles [15].

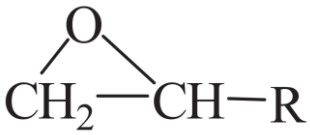

Figura 1.1 Grupo funcional epóxico [4].

La resina epóxica más utilizada es la diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) y es el producto de la síntesis entre el bisfenol-A y la epiclorhidrina [2]. Es un oligómero bifuncional cuyo comportamiento depende del número de unidades repetidas (n) en su estructura química [43], tal como se observa en la Figura 1.2. La resina epóxica exhibe una naturaleza hidrofílica por efecto de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en su estructura [39].

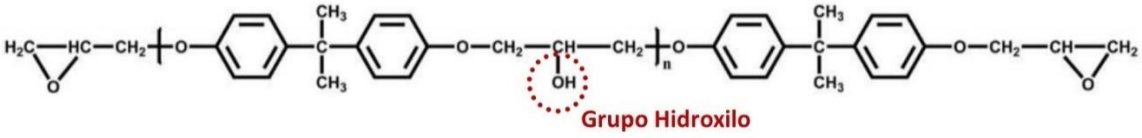

Figura 1.2 Estructura química del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) [44].

1.1.1. Proceso de curado de la resina epóxica

En principio, el proceso de curado consiste en reacciones de apertura de anillo de los grupos funcionales epóxicos. Estos grupos son altamente reactivos, a causa de los desfavorables ángulos de enlace presentes en su estructura química Figura 1.1, razón por la cual una variedad de sustancias y agentes de curado pueden producir dicha apertura [13]. Estas reacciones son de naturaleza exotérmica y la cantidad de calor liberado depende del número de aperturas de anillo y de su tasa de reacción [35].

Las etapas del proceso de curado de la resina epóxica están representadas esquemáticamente en la Figura 1.3 e involucran dos fenómenos principales: polimerización

y reticulación [4]. La polimerización inicia con la reacción entre los oligómeros epóxicos y el agente de curado (Figura 1.3.a). A medida que progresan las reacciones de curado se produce el crecimiento de las moléculas poliméricas y la ramificación de las consecuentes cadenas moleculares (Figura 1.3.b). Este proceso continúa hasta alcanzar un grado específico de la reacción de curado denominado punto de gelación, donde las macromoléculas formadas alcanzan su peso molecular relativo máximo, implicando que todo oligómero epóxico está conectado por al menos un enlace químico (Figura 1.3.c). El punto de gelación marca el inicio de la reticulación, fenómeno que forma una red tridimensional infusible e insoluble, resultante de la reacción entre los grupos funcionales activos de las macromoléculas (Figura 1.3.d) [13]. Esta red estructural rígida concede a la resina epóxica las propiedades que la caracterizan como un polímero termoestable [45].

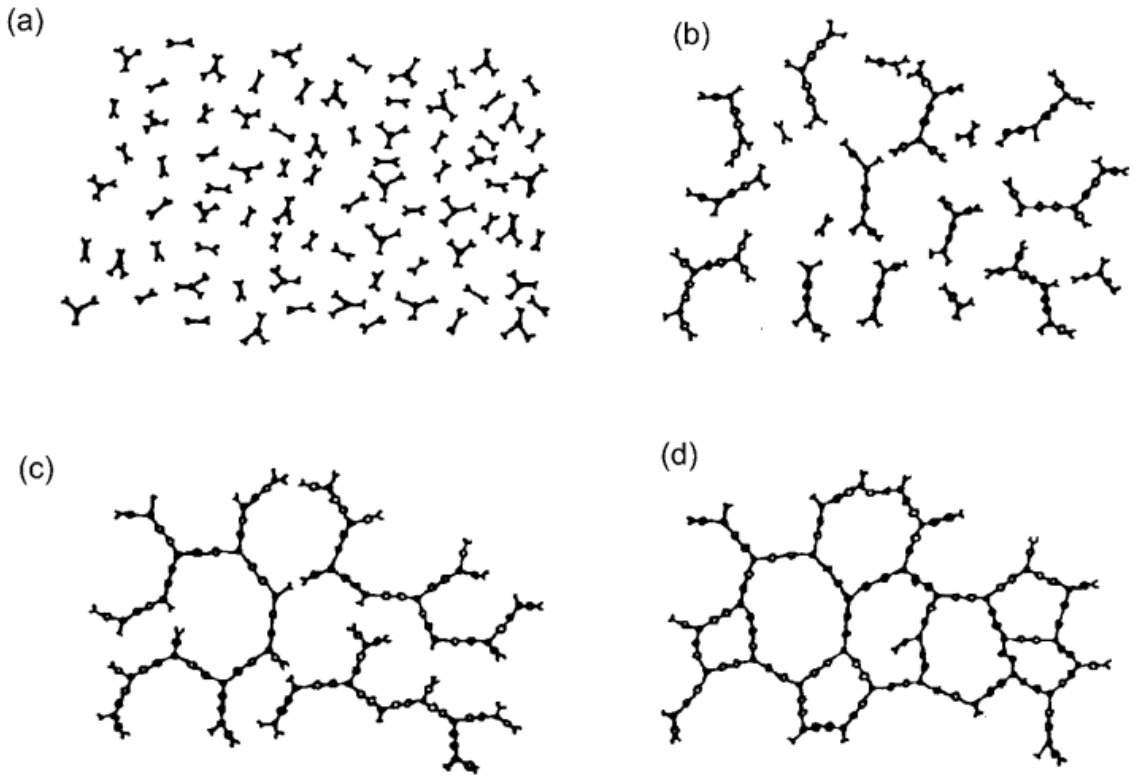

Figura 1.3. Etapas del proceso de curado de la resina epóxica [13].

El aumento tanto del peso molecular así como de la densidad de reticulación, producido durante el proceso de curado de la resina epóxica, causa una reducción de su movilidad molecular [43]. En cierto punto, dicha reducción provoca su transición desde un estado gomoso a un estado vítreo, conocido como la temperatura de transición vítrea (T_g). Al producirse la vitrificación, la tasa de reacción es severamente restringida, debido a que pasa de ser controlada cinéticamente a ser controlada por difusión. Para completar el

proceso de curado es común exponer al polímero a temperaturas altas, mediante un proceso de post-curado, para acelerar las reacciones de difusión [45].

1.1.2. Agentes de curado de la resina epóxica

Los agentes de curado actúan como catalizadores, en procesos de homopolimerización, o como agentes co-reactivos (agentes que se incorporan en la red estructural polimérica), en procesos de copolimerización [35]. Debido a la versatilidad de reacción que presenta la resina epóxica, su proceso de curado puede ser realizado usando una variedad de agentes bajo diferentes tipos de condiciones. Los tipos de agentes de curado más comunes son: aminas, poliamidas, amidoaminas, anhídridos y polisulfuros [46]. La elección de un tipo de agente de curado afecta directamente las propiedades de la resina epóxica reticulada.

Las aminas son ampliamente utilizadas como agentes co-reactivos y se dividen en tres categorías principales: alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas [4]. En la Figura 1.4 se representa la estructura química de la dietilentriamina, una amina alifática, donde se indican sus componentes de relevancia. Las aminas se caracterizan por ser altamente reactivas, debido a su naturaleza polifuncional (causada por los hidrógenos activos de sus grupos amino); por producir una red estructural compacta, debido a la corta distancia entre sus sitios activos; y además por desencadenar reacciones altamente exotérmicas [45]. Todas estas cualidades resultan en una resina epóxica reticulada con alta: dureza, módulo de Young y resistencia mecánica.

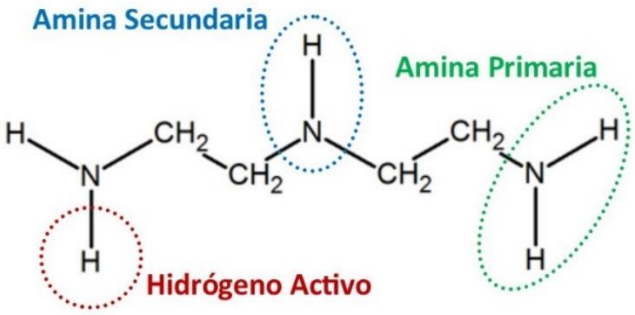

Figura 1.4 Dietilentriamina (DETA) [Fuente propia].

Los hidrógenos activos de las aminas producen la apertura de anillo de los grupos epóxicos para formar nuevos enlaces covalentes, tal como se aprecia en la Figura 1.5. Inicialmente, los hidrógenos activos de la amina primaria reaccionan con un grupo epóxico (Figura 1.5.a), seguido de la reacción entre los hidrógenos activos de la resultante amina secundaria y otros grupos epóxicos (Figura 1.5.b) [46]. Adicionalmente, reacciones secundarias entre

grupos hidroxilo y los grupos epóxicos (Figura 1.5.c) se pueden producir en condiciones específicas como: sistemas ricos en grupos epóxicos, exposición a altas temperaturas de post-curado, o si la relación entre el peso molecular de la amina y su cantidad de hidrógenos activos es baja [38,35]. En la Figura 1.5 se pueden apreciar la presencia de grupos amina (rojo), éter (verde) e hidroxilo (azul) en los distintos mecanismos de reacción.

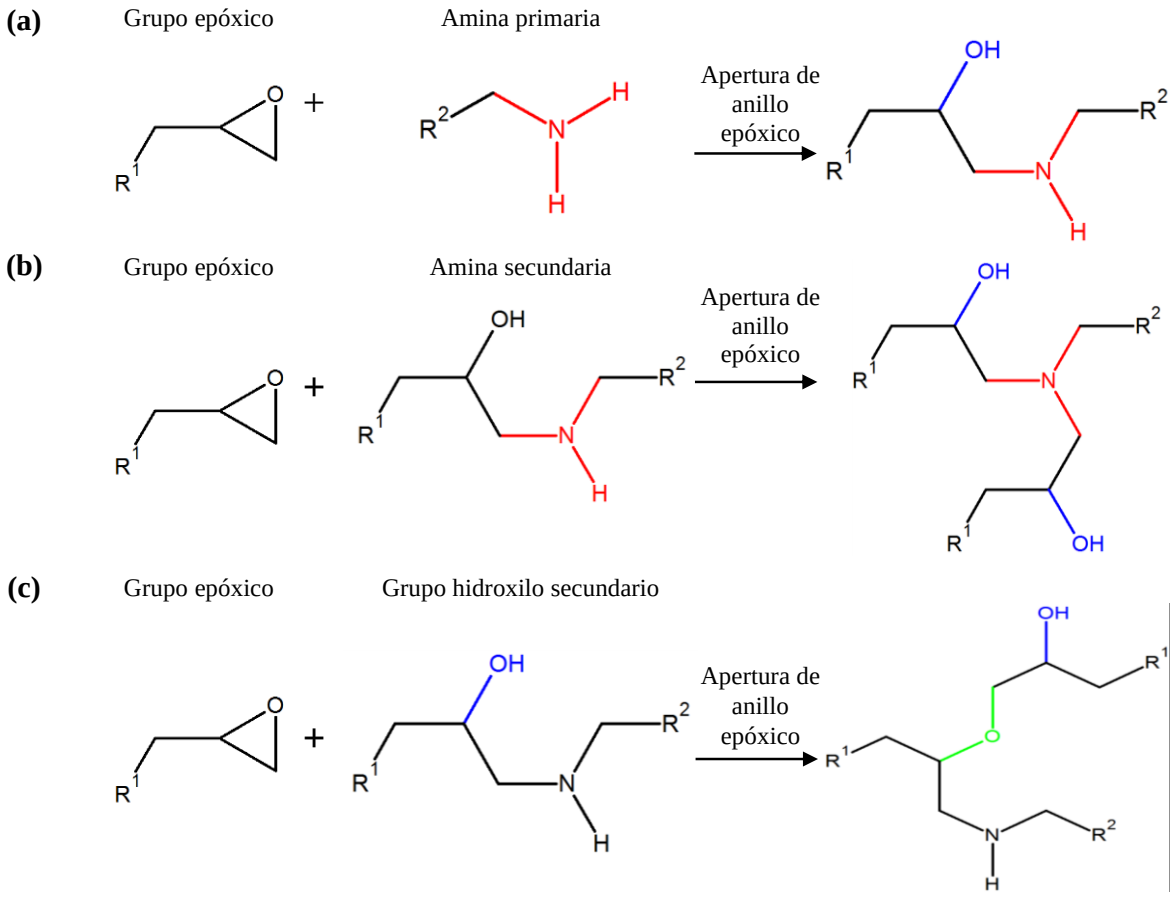

Figura 1.5 Mecanismos de curado entre la resina epóxica y aminas [38].

1.2. Nanotubos de titanato

Los nanotubos de titanato (TTNT) son nanomateriales inorgánicos unidimensionales (1D) de paredes múltiples, que se derivan del óxido de titanio (TiO_2) [27]. La dimensión nanométrica corresponde a su diámetro que varía entre 7 y 10 nm, mientras que su longitud puede alcanzar cientos de nanómetros [19]. Presentan propiedades que los tornan candidatos para ser utilizados como refuerzos, tales como elevada área superficial específica (196-316 m^2g^{-1}), facilidad de síntesis y una relación de aspecto (longitud/diámetro) relativamente alta [28].

Con el fin de disminuir la alta energía superficial causada por su elevada área superficial específica, los TTNT tienden a aglomerarse durante su proceso de síntesis debido a las fuerzas de Van der Waals entre tubos adyacentes [23], tal como se observa en la Figura 1.6. De esta forma, para poder aprovechar efectivamente las propiedades de los TTNT es necesario reducir el tamaño de los aglomerados sin afectar su estructura individual. La condición ideal sería emplear nanotubos independientes, completamente desaglomerados y que puedan dispersarse a nivel nanométrico dentro de las matrices poliméricas, pero esto sin duda constituye un gran desafío en este campo [21]. Con el fin de aislar los nanotubos individuales, es una práctica común someter a los aglomerados a tratamientos físicos, como la agitación y ultrasonido, dentro de un medio específico. Estos medios pueden ser acuosos, poliméricos o solventes orgánicos dependiendo de la compatibilidad que presenten con los TTNT (vírgenes o funcionalizados).

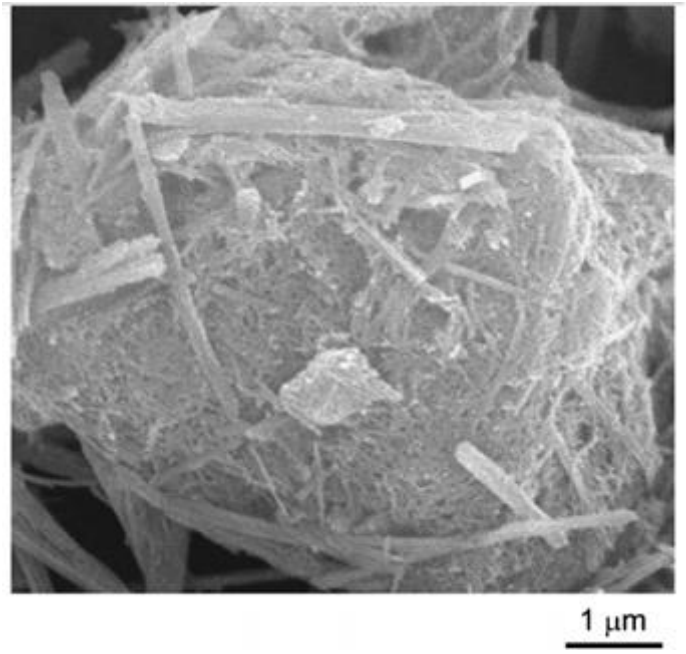

Figura 1.6 Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un aglomerado de TTNT [27].

1.2.1. Síntesis de nanotubos de titanato

En definitiva, la síntesis de los TTNT consiste en el rompimiento de los enlaces de la estructura cristalina tridimensional del TiO_2 para formar láminas bidimensionales, y la subsecuente formación de nanotubos unidimensionales a través de un mecanismo de plegado [24].

Actualmente, la síntesis hidrotérmica es una excelente alternativa a otros procesos más costosos y complejos, como son la síntesis con moldes y el método de oxidación

electroquímica [27], y se puede llevar a cabo a través del procedimiento establecido por Morgado et al. [19]. Este consiste en dispersar una cantidad específica de TiO_2 (anatasa) en una solución acuosa concentrada 10 M de NaOH. Esta dispersión es expuesta a un tratamiento hidrotérmico en un reactor autoclave a 120 °C por 24 h, en donde los titanatos adquieren una estructura nanotubular rica en sodio (Na-TTNT). Se procede a lavar los nanotubos precipitados en una solución de HCl y agua desionizada, hasta alcanzar un pH=1 y obtener nanotubos con bajo contenido de sodio, denominados TTNT protonados (p-TTNT). Posteriormente, los p-TTNT son secados a 120 °C. Previo a su aplicación como refuerzo, los p-TTNT deben ser calentados nuevamente a una temperatura de 170 °C para eliminar la humedad y agua estructural [31]. Finalmente, se obtienen p-TTNT con la morfología que se indica en la Figura 1.7.a, mientras que en la Figura 1.7.b se presenta un esquema donde se aprecian los grupos hidroxilos (-OH) superficiales resultantes de la reacción ácida de intercambio de iones Na^+ por H^+ durante el lavado con HCl. Los p-TTNT se consideran hidrofílicos por la presencia de estos grupos hidroxilo superficiales.

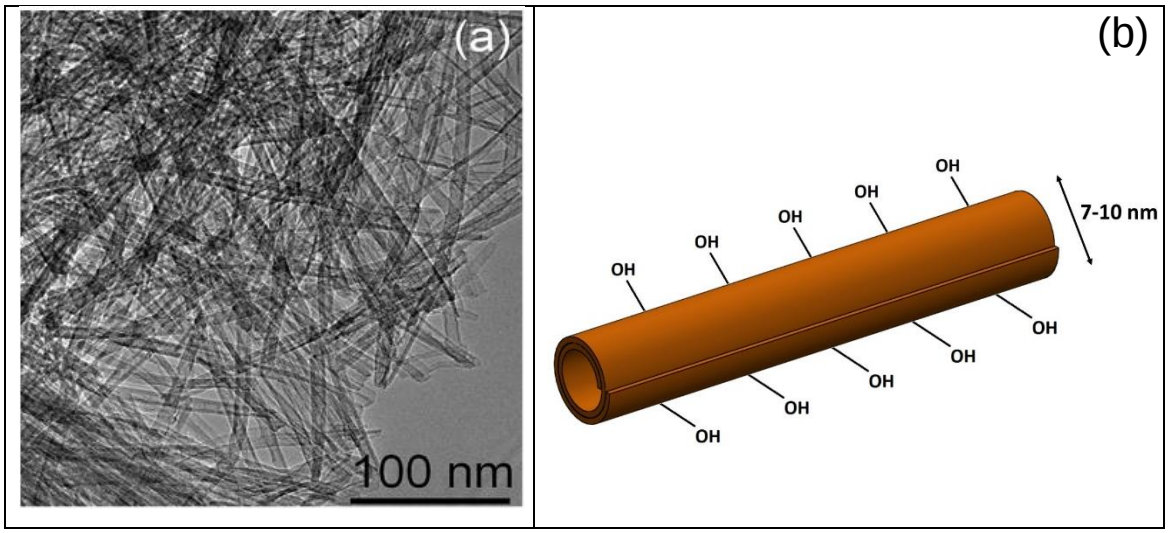

Figura 1.7 Morfología de los p-TTNT (a) imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) [23] y (b) representación esquemática mostrando grupos hidroxilos (-OH) superficiales [Fuente propia].

A diferencia de la síntesis de los nanotubos de carbono (CNT), un refuerzo altamente utilizado en compuestos avanzados, la síntesis hidrotérmica de los TTNT permite alcanzar síntesis simples, homogéneas, controladas y de alto rendimiento, lo que consecuentemente, reduce sus costos. En el caso de los CNT, estos requieren complejas modificaciones para crear grupos superficiales activos [47]. En contraposición, los p-TTNT presentan una superficie activa, a causa de la alta concentración de grupos hidroxilo superficiales (5,8 grupos -OH por nm^2) [27], posibilitando su funcionalización sin la necesidad de complejas modificaciones químicas.

1.3. Materiales compuestos de matriz polimérica termoestable

Un material compuesto es un sistema multifásico resultante de la combinación de dos o más materiales, de características mutuamente complementarias, cuya interfaz es distinguible y cuyas propiedades resultan superiores a las exhibidas individualmente por sus componentes [15]. Consiste en una fase continua que está en mayor porcentaje, que actúa como matriz, y una fase dispersa en menor porcentaje, que cumple el papel de refuerzo. Su carácter multifásico implica que sus fases presentan propiedades distintas y son separables mecánicamente. La fase continua ejecuta funciones críticas dentro del compuesto, tales como: distribuir las cargas aplicadas para el refuerzo y transferirlas uniformemente, mantener la orientación y distribución adecuada del refuerzo, así como proteger a este último del medio externo [13]. Por efecto, muchas propiedades del compuesto dependen de las características de su matriz. Sin embargo, el refuerzo puede impartirle características multifuncionales. De esta manera, se deben considerar los siguientes parámetros en el diseño de un compuesto: propiedades mecánicas y físicas de los componentes, su fracción volumétrica, interacción interfacial entre la matriz y el refuerzo, tamaño y morfología de la fase dispersa, distribución y orientación del refuerzo [15].

Los materiales compuestos se pueden clasificar según la naturaleza de su fase continua, en compuestos de matriz metálica, cerámica o polimérica. Los compuestos de matriz polimérica se pueden subclasificar a su vez en: termoestables o termoplásticos. La industria de compuestos es dominada por polímeros termoestables, debido a su disponibilidad, facilidad de procesamiento, costos reducidos y por las propiedades superiores vinculadas a su reticulación durante su proceso de curado [46]. Las resinas termoestables comúnmente utilizadas en compuestos de alto rendimiento son: poliéster insaturado, fenólica y epóxica. La resina epóxica es el polímero termoestable predominante, ya que no libera subproductos volátiles en contraste con la resina fenólica, y presenta un mejor desempeño en altas temperaturas que la resina poliéster insaturada [7,13].

1.3.1. Nanocompuestos de matriz termoestable

Los materiales compuestos también se pueden clasificar según la naturaleza de su fase dispersa, en compuestos reforzados con: fibras, partículas o nanomateriales. Se denominan nanocompuestos a aquellos materiales cuyo refuerzo es de tamaño nanométrico (1-100 nm) [46] y sin la existencia de aglomerados. Sin embargo, los

nanomateriales tienden a formar aglomerados de tamaños micrométricos, tal como se discutió en la sección 1.2, y al ser incorporados de esta forma en una matriz, no cumplirían con la definición de nanocompuesto. La aplicación de técnicas de desaglomeración parcialmente aíslan nanomateriales individuales de sus agrupaciones, pero no en su totalidad. Esto implica que solamente una fracción de nanotubos conseguirán dispersarse en su tamaño nanométrico, mientras que la otra estará formada por aglomerados de distintos tamaños. Sin embargo, cuantificar estas fracciones es realmente complejo, y por eso se prefiere usar la denominación de material compuesto y no de nanocompuesto, lo cual constituye el paradigma de los nanocompuestos [48].

Actualmente, existe mayor interés en refuerzos de tamaño nanométrico, porque su elevada área superficial específica brinda la posibilidad de que exista una mayor interacción interfacial con la matriz [14]. El control interfacial influye crucialmente en la transmisión de cargas de la matriz hacia el refuerzo y, por lo tanto, en la resistencia y rigidez del compuesto. Por otro lado, se puede alcanzar un nivel de refuerzo significativo con la incorporación de bajos contenidos en peso de nanomateriales, en contraste con partículas micrométricas, resultando en un compuesto termoestable mejorado sin alterar su característica fundamental de baja densidad [36].

1.3.2. Modelos micromecánicos

Los modelos micromecánicos son ecuaciones teóricas que relacionan las propiedades inherentes de los constituyentes de un material compuesto con sus respectivas fracciones volumétricas [25]. Principalmente, predicen aproximaciones válidas de las propiedades resultantes de un material compuesto, sin la necesidad de caracterizarlo experimentalmente. Asumen homogeneidad (completa dispersión del refuerzo en la matriz) e interfaz perfecta, pues en sus cálculos no contemplan el grado de distribución del refuerzo en la matriz ni la calidad de su interacción interfacial.

La regla de las mezclas (ROM), la regla modificada de las mezclas (MROM), Halpin-Tsai y Hashin-Shtrikman son los modelos micromecánicos más utilizados para la predicción del módulo de Young de compuestos, y sus respectivas ecuaciones se encuentran detalladas en la Tabla 1.1 [31,48]. La ROM es un modelo basado en el supuesto de que las fases de un compuesto sufren deformaciones iguales (iso-deformación) ante la aplicación de una carga, por lo cual tiene mayor validez para compuestos preparados con refuerzos continuos, como son las fibras. Relaciona linealmente el módulo de Young del compuesto con los módulos y fracciones volumétricas de sus respectivos constituyentes. Sin embargo,

predice valores sobrestimados del módulo de elasticidad, puesto que no contempla la orientación, tamaño, ni la morfología de los refuerzos particulados. A diferencia de la ROM, la MROM postula que la efectividad del refuerzo en un compuesto depende no solamente de las fracciones volumétricas y de los módulos de cada uno de sus constituyentes, pero también de su tamaño finito (diferente al de las fibras continuas) y orientación dentro de la matriz. Esta efectividad es cuantificada experimentalmente a través del factor de reforzamiento (β), que oscila entre 0 y 1. Por otro lado, el modelo de Halpin-Tsai considera la influencia de la morfología y tamaño del refuerzo en las propiedades de un compuesto. Este modelo incorpora el parámetro (ζ), que contempla la relación de aspecto del refuerzo, para la predicción del módulo de Young del compuesto. Estos tres modelos (ROM, MROM y Halpin-Tsai) pueden ser empleados para predecir la dureza de un compuesto, simplemente sustituyendo las variables de módulo de Young de sus ecuaciones por las correspondientes variables de dureza [25].

En contraste con los modelos anteriores, el modelo de Hashin-Shtikman considera las constantes elásticas de las respectivas fases de un compuesto en su predicción teórica. Las contantes elásticas describen la deformación elástica de un material ante diferentes tipos de esfuerzos mecánicos, y son: módulo de Young (E), módulo volumétrico (K) y módulo cortante (G). A partir de las relaciones entre las constantes elásticas tanto de la matriz como del refuerzo, el modelo predice un límite inferior y un límite superior del módulo de Young del compuesto, sin considerar la morfología, orientación y tamaño del refuerzo.

Tabla 1.1 Modelos Micromecánicos empleados para la predicción de módulo de Young [25,31,49]**.**

Modelo	Predicción	Eq.	Variables y parámetros
ROM [48]	$E_c = E_f\phi + E_m(1-\phi)$	(1.1)	$E_c =$ Módulo de Young del compuesto $E_m =$ Módulo de Young de la matriz $E_f =$ Módulo de Young del refuerzo $\phi =$ Fracción volumétrica del refuerzo, calculado con la Eq. (1.2). $\rho_f =$ Densidad del refuerzo $\rho_m =$ Densidad de la matriz $w_f =$ Densidad del refuerzo $w_m =$ Densidad de la matriz
	$\phi = \dfrac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_m}{\rho_m}}$	(1.2)	
MROM [25]	$E_c = \beta_f E_f \phi + E_m(1-\phi)$	(1.3)	$\beta_f =$ Factor de reforzamiento del refuerzo, oscila entre 0 y 1
Halpin-Tsai [31]	$E_c = \dfrac{E_m(1+\zeta\eta\phi)}{1-\eta\phi}$	(1.4)	$\zeta =$ Parámetro morfológico del refuerzo, calculado con la Eq. 1.5
	$\zeta = 2\left(\dfrac{l}{d}\right)$	(1.5)	$l =$ Longitud del refuerzo $d =$ Diámetro del refuerzo
Donde:	$\eta = \dfrac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta}$	(1.6)	

Tabla 1.1 Modelos Micromecánicos empleados para la predicción de módulo de Young [25,31,49]. (*Continuación*)

Modelo	Predicción	Eq.	Variables y parámetros
Hashin-Shtrikman [48]	$E_c^l = \frac{9K_c^l G_c^l}{3K_c^l + G_c^l}$	(1.7)	$E_c^l =$ Límite inferior del módulo de Young del compuesto $G_c^l =$ Límite inferior del módulo cortante del compuesto, calculado con la Eq. 1.9. $K_c^l =$ Límite inferior del módulo volumétrico del compuesto, calculando con la Eq. 1.11. $E_c^u =$ Límite superior del módulo de Young del compuesto $G_c^u =$ Límite superior del módulo cortante del compuesto, calculado con la Eq. 1.10. $K_c^u =$ Límite superior del módulo volumétrico del compuesto, calculado con la Eq. 1.12.
	$E_c^u = \frac{9K_c^u G_c^u}{3K_c^u + G_c^u}$	(1.8)	
	Donde:		
	$G_c^l = G_m + \phi\left[\frac{1}{G_f - G_m} + \frac{6(1-\phi)(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}\right]^{-1}$	(1.9)	
	$G_c^u = G_f + (1-\phi)\left[\frac{1}{G_m - G_f} + \frac{6\phi(K_f + 2G_f)}{5G_f(3K_f + 4G_f)}\right]^{-1}$	(1.10)	$G_m =$ Módulo cortante de la matriz $K_m =$ Módulo volumétrico de la matriz $G_f =$ Módulo cortante del refuerzo $K_f =$ Módulo volumétrico del refuerzo
	$K_c^l = K_m + \frac{\phi}{\frac{1}{K_f - K_m} + \frac{3(1-\phi)}{3K_m + 4G_m}}$	(1.11)	
	$K_c^u = K_f + \frac{1-\phi}{\frac{1}{K_m - K_{hyb}} + \frac{3\phi}{3K_f + 4G_f}}$	(1.12)	

1.3.3. Técnicas experimentales para determinar el módulo de Young de un compuesto de matriz termoestable

1.3.3.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción consiste en someter a una probeta de un material compuesto a un esfuerzo uniaxial de tracción que se incrementa hasta que se produzca su rotura. La forma y dimensiones de la probeta dependerán de la norma que se utiliza para realizar el ensayo, que para compuestos particulados es la ASTM D638-14. Este proceso de caracterización se lleva a cabo en una máquina universal de ensayos, la misma que debe cumplir con los siguientes requisitos mínimos: alcanzar las magnitudes de fuerza necesaria para producir la rotura de la probeta, controlar la velocidad de deformación de la probeta, registrar la fuerza aplicada y registrar la deformación de la probeta [49]. A partir de estos datos se obtiene una curva esfuerzo vs. deformación unitaria como la que se observa en la Figura 1.9. La deformación es medida a través de un extensómetro que se acopla en la longitud de la sección reducida, sobre la distancia del recuadro de color rojo señalado en la Figura 1.8.

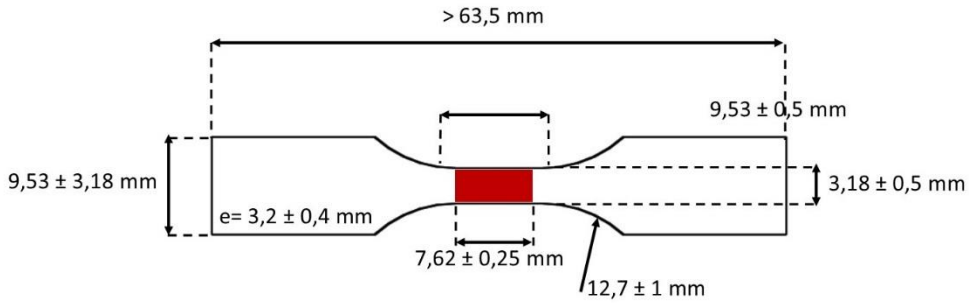

Figura 1.8 Dimensiones de la probeta tipo V según la norma ASTM D638-14 [49].

La curva esfuerzo vs. deformación de un material termoestable consta de una sección lineal, zona de comportamiento elástico del material, y una zona de comportamiento plástico, que es relativamente pequeña en comparación con la de materiales termoplásticos. El módulo de Young de la probeta ensayada se determina relacionando el esfuerzo aplicado y la deformación producida en la zona elástica, según la ley de Hooke. Adicionalmente, el diagrama esfuerzo vs. deformación indica otras propiedades intrínsecas de la probeta como: la resistencia última (σ_{UTS}), observada en la Figura 1.9.

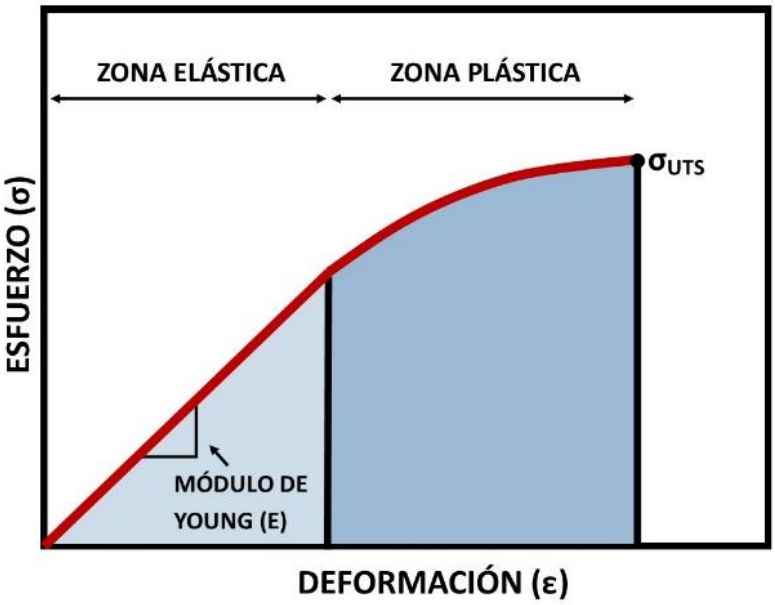

Figura 1.9 Típica curva esfuerzo vs. deformación de un material termoestable [Fuente propia].

1.3.3.2. Indentación instrumentada

La indentación instrumentada es una herramienta empleada para evaluar propiedades mecánicas, en escala nano y micrométrica, de un amplio rango de materiales. Este tipo de caracterización consiste en registrar, mediante un equipo de medición, la carga aplicada y la profundidad de penetración de un indentador, para determinar indirectamente el módulo de Young y dureza de un material compuesto [50].

De acuerdo con el tipo de carga y profundidad de penetración los ensayos de dureza se clasifican en escalas: macrométricas para cargas mayores a 2 N, micrométricas para cargas menores a 2 N y profundidades de penetración mayores a 0,2 µm, y nanométricas para cargas menores a 0,3 N y profundidades de penetración menores a 0,2 µm. Así mismo, dependiendo de la profundidad de penetración existe la microindentación, entre 0,1 y 100 µm de penetración, y la nanoindentación, cuando las penetraciones son menores a 0,1 µm [51]. A estas escalas, mientras menor es la profundidad penetrada por el indentador, mayor será la dureza medida [52]. Este fenómeno se denomina efecto de tamaño de indentación y principalmente se produce al emplear indentadores con geometría cónicas o piramidales [53]. Es así como, para poder comparar mediciones de dureza realizadas con micro y nanoindentación, las muestras se deben ensayar bajo las mismas condiciones. En la Figura 1.10 se aprecia la punta de un indentador tipo Berkovich, el más utilizado en ensayos de indentación instrumentada.

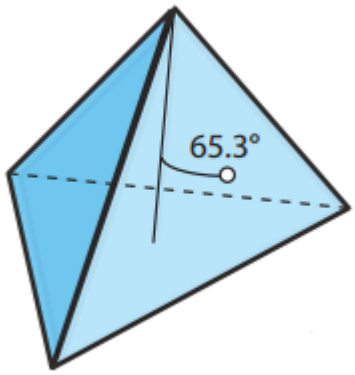

Figura 1.10 Geometría de la punta de un indentador tipo Berkovich [52].

El ensayo de indentación instrumentada es ampliamente utilizado para la caracterización de materiales compuestos de matriz termoestable, ya que resulta económico, práctico (ensaya muestras de pequeños volúmenes), rápido, preciso y, a diferencia del ensayo de tracción, se considera como no destructivo. Para poder caracterizar materiales compuestos por este método se debe aplicar un enfoque que considere las características dimensionales de sus componentes. Por ejemplo, para determinar la dureza efectiva o promedio del compuesto, la profundidad de penetración del indentador debe ser mucho mayor a las dimensiones de la fase dispersa, de otra forma se medirá la dureza del refuerzo [51].

Para poder cuantificar la información obtenida mediante la nano y microindentación es necesario aplicar el método Oliver-Pharr [54]. Este método es ampliamente utilizado para la interpretación de las curvas carga vs. desplazamiento obtenidas mediante el ensayo de

indentación instrumentada [55]. Este método permite cuantificar los valores de módulo de Young y dureza de las muestras ensayadas relacionando parámetros entre la curva de indentación y las características del indentador. El método de Oliver-Pharr viene integrado en la mayoría de los equipos de microindentación, por lo que, aparte de la curva carga vs. desplazamiento, se obtienen de manera directa los valores de módulo de Young y dureza de la muestra ensayada. En la Figura 1.11 se presentan los parámetros relevantes de la curva de microindentación.

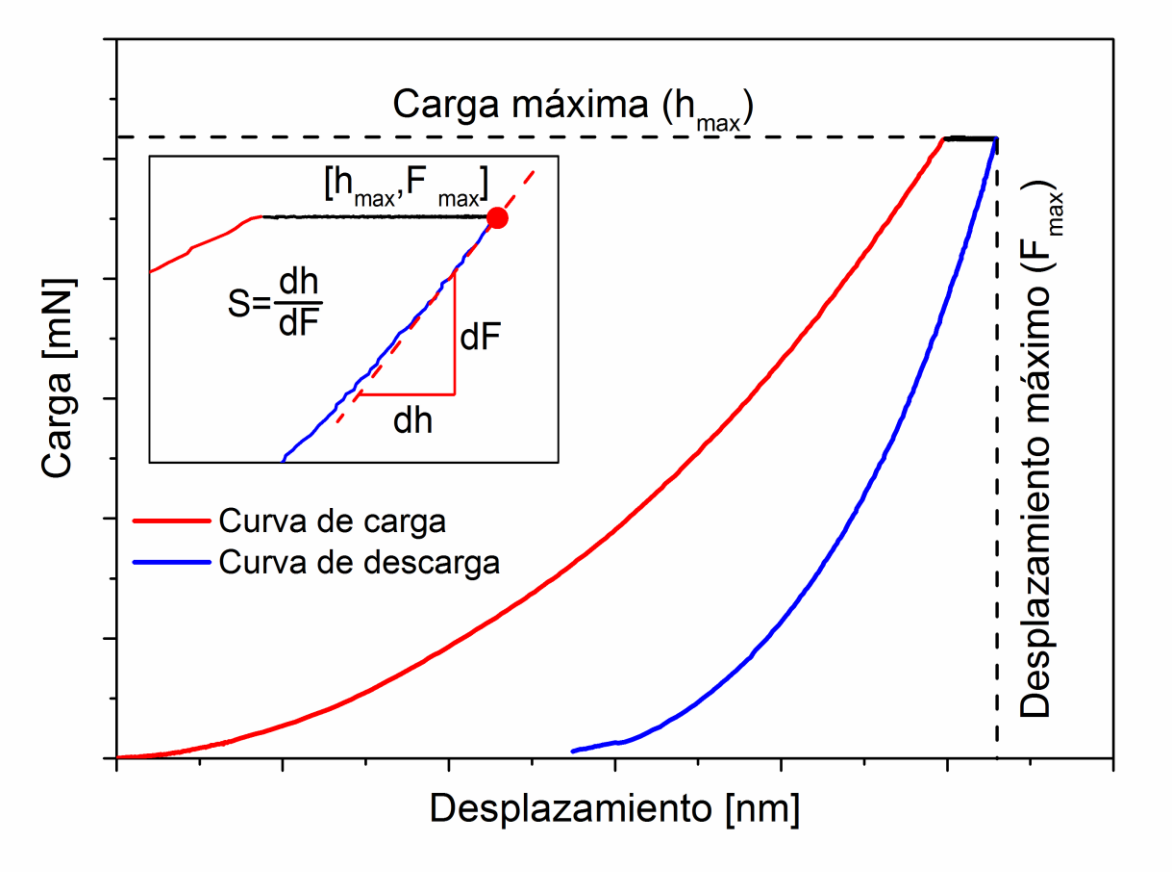

Figura 1.11 Parámetros relevantes de la curva de microindentación [54].

Para la aplicación del método de Oliver-Pharr se deben considerar las siguientes ecuaciones. La dureza (H), Ecuación 1.13, se calcula relacionando la carga máxima (F_{max}) y el área residual de microindentación (A_r). A_r es un dato que el equipo de microindentación calcula al concluir el ensayo y depende del tipo de indentador empleado [55].

$$H = \frac{F_{max}}{A_r}$$

Ecuación 1.13

El cálculo del módulo de Young de la muestra (E) adicionalmente requiere parámetros como: la pendiente de la curva de descarga (S) y el módulo reducido de contacto de indentación (E_r). El cálculo de la pendiente S se observa en la Figura 1.11, mientras que E_r se calcula con la Ecuación 1.14.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} S \frac{1}{\sqrt{A_r}}$$

Ecuación 1.14

Previo a la realización del ensayo es necesario conocer el módulo de Young del indentador (E_i), y los coeficientes de Poisson del indentador (ν_i) y de la muestra (ν). Así, a partir de la Ecuación 1.15 se obtiene E.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - {\nu_i}^2}{E_i}$$

Ecuación 1.15

1.3.3.3. Análisis dinámico mecánico

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica de análisis térmico que mide la respuesta de un material sometido a esfuerzo cíclicos en función de la frecuencia y la temperatura. Principalmente se aplica para estudiar las propiedades viscoelásticas de polímeros. Los materiales viscoelásticos presentan una transición desde un estado vítreo, donde exhiben un comportamiento elástico, a un estado gomoso, donde exhiben un comportamiento viscoso [35]. El punto que separa los dos estados se denomina temperatura de transición vítrea (T_g) y depende de la movilidad de cadenas poliméricas. Las propiedades viscoelásticas del DMA se pueden expresar en términos de un módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E'') y el ángulo de desfase ($tan\ \delta$). El módulo de almacenamiento evalúa el comportamiento elástico del material, mientras que el módulo de pérdidas evalúa el comportamiento viscoso. El módulo de Young se puede asociar con el módulo de almacenamiento vítreo (E'_g) a temperatura ambiente dependiendo de la amplitud y frecuencia de los esfuerzos cíclicos del ensayo. El ángulo de desfase es la relación entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento [46]. En la Figura 1.12 se observa un típico diagrama DMA de las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura. En la figura se señalan las secciones de la curva del módulo de almacenamiento, en estado vítreo (E'_g) y en estado gomoso (E'_r); la curva de módulo de pérdida (E''); y adicionalmente se distingue la temperatura en la que se produce la transición entre estados (T_g).

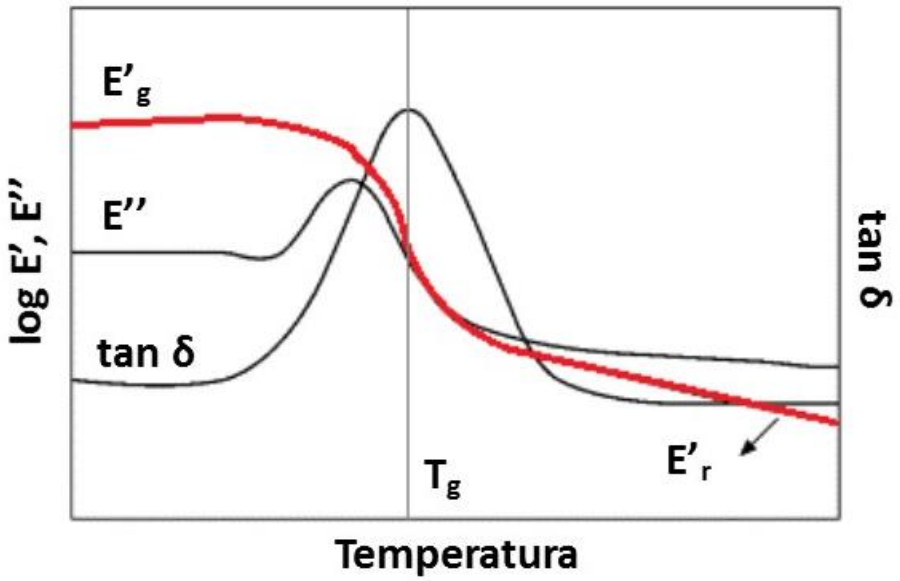

Figura 1.12 Diagrama de DMA típico, donde se presentan las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura [46].

1.4. Estudios de casos de materiales compuestos de matriz epóxica reforzados con nanotubos de titanato

Actualmente, existe la tendencia de funcionalizar tanto nanotubos de titanato ricos en sodio (Na-TTNT) como protonados (p-TTNT). Modificaciones químicas realizadas a refuerzos que presentan superficies químicamente activas se denominan funcionalizaciones. Estas consisten en insertar capas de moléculas orgánicas (surfactantes o agentes de acoplamiento de silano) a la superficie del refuerzo inorgánico [34]. La versatilidad superficial de los TTNT les proporciona rutas flexibles de funcionalización que posibilitan las interacciones interfaciales entre los nanotubos y la matriz [27], especialmente con matrices termoplásticas. Por ejemplo, en la Figura 1.13 se observa como los p-TTNT se funcionalizan con un agente de acoplamiento de silano, cambiando su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica y consecuentemente mejorando su compatibilidad con matrices poliméricas hidrofóbicas, como la poliamida 11.

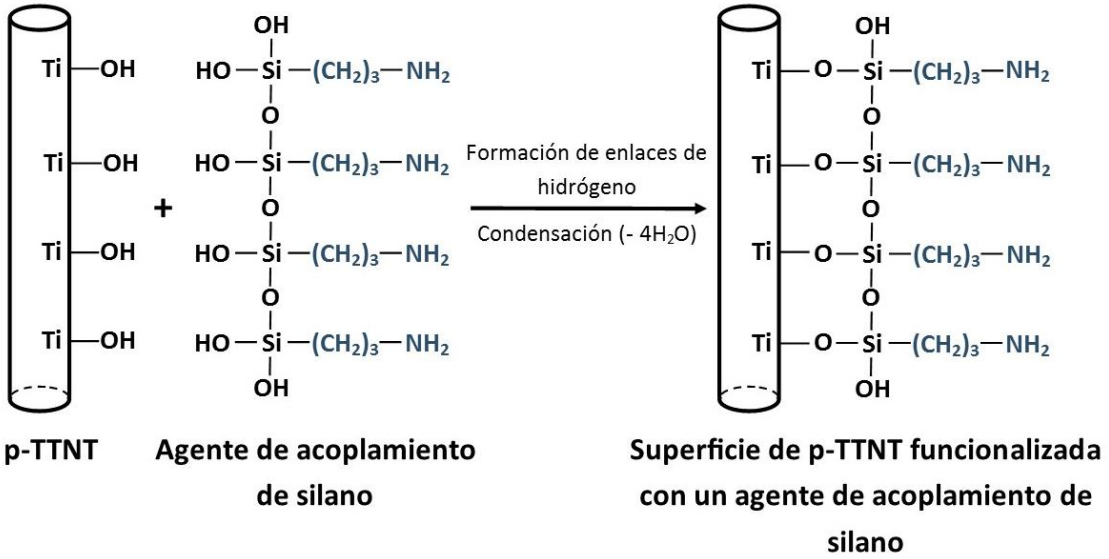

Figura 1.13 Funcionalización de p-TTNT con un agente de silano [23].

Existen estudios limitados sobre los efectos de incorporar TTNT como refuerzo en una matriz epóxica. Hasta donde se conoce, las únicas investigaciones realizadas utilizan TTNT funcionalizados [48,59,60]. En la Tabla 1.2 se detallan los trabajos que estudiaron el efecto de los TTNT en el módulo de almacenamiento en estado vítreo (E'_g) de compuestos de matriz epóxica mediante análisis DMA.

Tabla 1.2 Estudios existentes que usan TTNT como refuerzo en una matriz epóxica [56,57].

Tipo de TTNT	Tipo de resina epóxica	Tipo de agente de curado	Funcionalización	Contenido TTNT (% en peso)	Ensayo de caracterización	Módulo de almacenamiento vítreo [GPa] (a 25 °C, 1Hz)	Variación [%]	Referencia
Protonado (p-TTNT)	DGEBA	Amina	-	0	DMA	1,80	0,0	[56]
			(3-aminopropil) trimetoxisilano	0,19		1,39	-22,8	
				0,38		1,67	-7,2	
				0.76		1,80	0,0	
				1.52		1,71	-5,0	
Rico en sodio (Na-TTNT)	-	Amina	-	0	DMA	2,88	0,0	[57]
			(3-aminopropil) trietoxisilano	1,0		3,08	6.9	
				3,0		3,18	10.4	
			(3-aminopropil) trimetildioxisilano	1,0		2,88	0.1	
				3,0		2,95	2.4	
			(3-glicidiloxypropil) trimetoxisilano	1,0		2,99	3.8	
				3,0		3,01	4.5	

Es importante reiterar que el módulo de Young se puede comparar con el módulo de almacenamiento en estado vítreo (E'_g) a temperatura ambiente en ciertas condiciones, tal como se explicó en la sección 1.3.3.3. Sin embargo, se ha comprobado que el incremento porcentual del E'_g entre frecuencias diferentes es muy similar [48], por lo cual resulta más práctico comparar los porcentajes de incremento entre el módulo de almacenamiento vítreo a temperatura ambiente y el módulo de Young (obtenido por ensayo de tracción o indentación instrumentada), mas no sus respectivas magnitudes. En la tabla anterior también se puede observar que ninguna funcionalización, tanto para TTNT ricos en sodio como protonados, logra incrementos significativos en el módulo de almacenamiento vítreo. Los resultados más relevantes se obtienen funcionalizando los TTNT con (3-aminopropil) trietoxisilano, alcanzando una mejora en el módulo de almacenamiento en estado vítreo del 10,4 % para un porcentaje en peso de Na-TTNT del 3 %.

Hasta el momento, no se han considerado las potenciales ventajas que los nanotubos de titanato protonados vírgenes (p-TTNT) ofrecerían como refuerzo de la resina epóxica. En primer lugar, la compatibilidad existente entre los p-TTNT vírgenes y el sistema de resina epóxica/anima, atribuible a su naturaleza hidrofílica, favorecería la formación de enlaces puente de hidrógeno (Figura 1.14), y consecuentemente, promovería una distribución adecuada de los p-TTNT en la matriz [40,52,53]. Dicha compatibilidad se establecería a través de puentes de hidrógeno que se formarían durante el proceso de curado, entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie de los p-TTNT y los grupos amina e hidroxilos secundarios formados por la reacción entre las cadenas de DGEBA y el agente de curado DETA (Figura 1.5 a y b), así como con los grupos –OH que ya existían inicialmente en la estructura de la resina epóxica DGEBA (Figura 1.2).

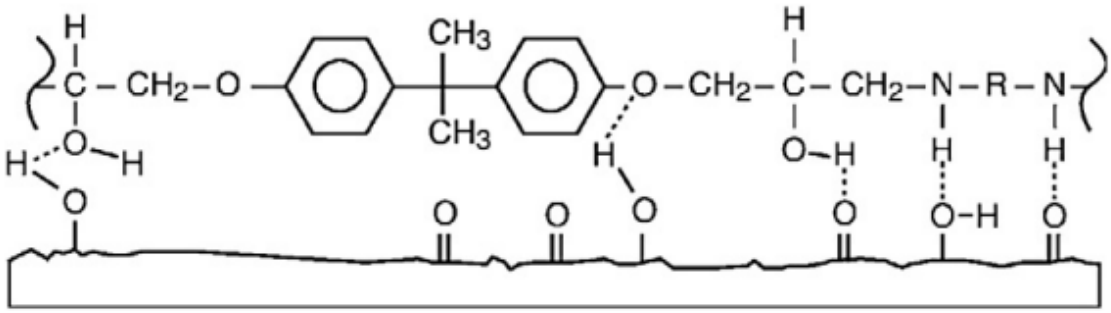

Figura 1.14 Representación de los enlaces puente hidrógeno formados entre resina epóxica y óxidos superficiales [59].

Además, los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT también podrían participar activamente en el proceso de curado, sin la necesidad de modificaciones superficiales. Así,

de acuerdo con las condiciones consideradas para el mecanismo de reacción indicado en la Figura 1.5.c, los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT también podrían reaccionar con los grupos epóxicos, aportando a interacción interfacial y al proceso de curado [38,41,42,54], tal como se encuentra esquematizado en la Figura 1.15., que es una de las hipótesis propuestas en el presente trabajo.

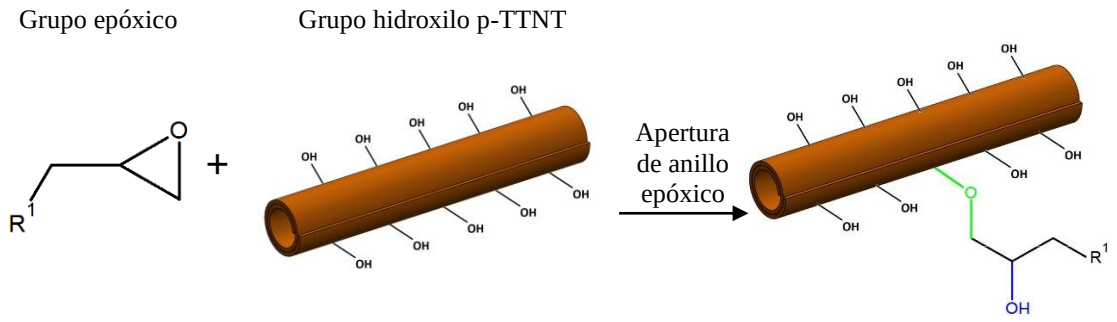

Figura 1.15 Mecanismo de reacción propuesto en el presente trabajo entre los grupos hidroxilos superficiales de los p-TTNT y los grupos epóxicos durante el proceso de curado entre la resina epóxica y aminas [Fuente propia].

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

2.1.1. Resina epóxica

La matriz epóxica utilizada en este trabajo tiene el nombre comercial EPON 828. Es una resina de tipo diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), cuya estructura química fue indicada previamente en la Figura 1.2. Es una resina transparente, líquida y bifuncional empleada principalmente para aplicaciones estructurales como recubrimiento, adhesivo, laminado y aislante. Esta matriz fue donada por la empresa Hexion Inc. situada en Ohio, Estados Unidos, y sus datos técnicos se presentan en el Anexo I.

2.1.2. Agente de curado

El nombre comercial del agente de curado es EPIKURE 3223, que corresponde a la dietilentriamina (DETA), una amina alifática multifuncional, donada también por la empresa Hexion Inc. situada en Ohio, Estados Unidos. Exhibe un peso equivalente de hidrógenos activos de 20,7 geq^{-1} y su estructura química se encuentra esquematizada en la Figura 1.4. Para su aplicación como agente de curado, el fabricante recomienda la relación en peso 12:100 (EPIKURE 3223 / EPON 828), conforme se indica en la hoja técnica del Anexo I.

2.1.2.1. Nanotubos de titanato protonados

Los p-TTNT vírgenes utilizados como refuerzo fueron sintetizadas previamente en la Pontificia Universidad de Río de Janeiro (PUC-Río), en Brasil y donados por el profesor Bojan Marinkovic. Su proceso de síntesis fue realizado de acuerdo al procedimiento establecido por Morgado et al. [19], mismo que fue descrito previamente en la sección 1.2.1. Los p-TTNT en forma de polvo fueron colocados en una estufa con recirculación de aire a 170 °C durante 24 h antes de la preparación del compuesto con el objetivo de eliminar la humedad (agua adsorbida superficialmente) y el agua estructural (agua entre las capas internas de los nanotubos), de acuerdo con las recomendaciones indicadas por Pontón et. al [31]. Su morfología y grupos funcionales superficiales están detallados en la Figura 1.7.b.

2.2. Preparación de materiales compuestos

El procedimiento para la preparación de los compuestos de matriz epóxica reforzados con los p-TTNT se muestra en la Figura 2.1. Las cantidades de p-TTNT incorporadas en la

matriz epóxica fueron 0,5; 1,5 y 3,0 % en peso, y su respectiva nomenclatura se observa en la Tabla 2.1. Estas fracciones corresponden a 0,2; 0,6 y 1,1 % en volumen, para lo cual se empleó la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_m}{\rho_m}}$$

Ecuación 2.1.

donde,

ϕ = fracción en volumen de p-TTNT

ρ_f= densidad de p-TTNT= 3.16 gcm^{-3} [24]

ρ_m= densidad de resina epóxica= 1.16 gcm^{-3} [61]

w_f= fracción en peso de p-TTNT

w_m= fracción en peso de resina epóxica

Tabla 2.1 Nomenclatura de los compuestos epóxidos según su cantidad de p-TTNT.

Porcentaje en peso de p-TTNT [%]	**Porcentaje en volumen de p-TTNT [%]**	**Nomenclatura del compuesto**
0,0	0,0	EP
0,5	0,2	EP-0,5
1,5	0,6	EP-1,5
3,0	1,1	EP-3,0

[Fuente propia]

En la preparación de los materiales compuestos se empleó como guía el procedimiento previamente detallado en el trabajo de titulación de Aguinzaca y Villarruel [65], ilustrado en la Figura 2.1. Inicialmente, se agregaron las respectivas cantidades de refuerzo a 15 g de resina epóxica. Las mezclas individuales se sometieron a tres ciclos de dispersión ultrasónica a 60 % de amplitud, durante 5 min y en intervalos de encendido y apagado correspondientes a 5 y 20 s. Posteriormente, el agente de curado (1,8 g, correspondientes a la relación en peso agente/resina 12:100) se agregó en cada suspensión coloidal y agitó vigorosamente durante 5 min. La mezcla prepolimérica se vertió en moldes de polimetacrilato de metilo (PMMA), para obtener probetas tipo V de acuerdo con las dimensiones de la norma ASTM D638-14, y se empleó una pistola de calor para eliminar las burbujas presentes. Después de dejar curar los compuestos a temperatura ambiente

durante 24 h, estos fueron expuestos a un proceso de post-curado en una estufa con recirculación de aire, a 80 °C por 24 h.

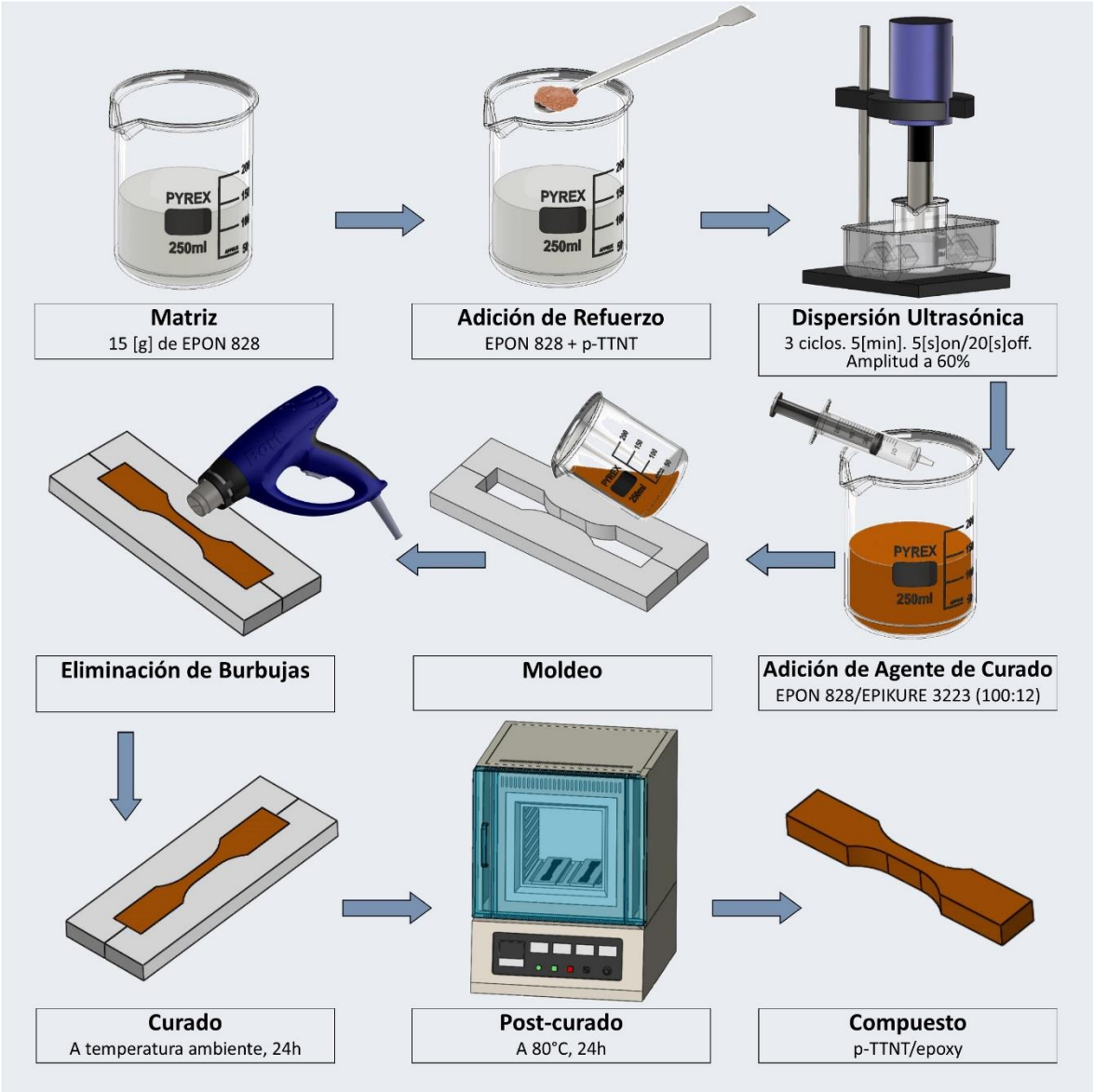

Figura 2.1 Procedimiento para la preparación para compuestos p-TTNT/resina epóxica [Fuente propia].

En la Figura 2.2 se observan las probetas de los compuestos resultantes.

Figura 2.2 Probetas de los compuestos EP-0,5; EP-1,5 y EP-3,0 [Fuente propia].

2.3. Caracterización de los materiales compuestos

2.3.1. Ensayo de microindentación

El ensayo de microindentación se realizó en un equipamiento de la marca CSM Instruments de plataforma compacta, modelo MHT:S/N:01-02802 y software Indentation Versión 4.37, equipado con microscopio óptico de vídeo y un microindentador con punta de penetración tipo Berkovich con un módulo de Young y una relación de Poisson de 1140 GPa y 0,07, respectivamente (Figura 2.3). En la Figura 1.10, se muestra la punta de tipo Berkovich con su geometría estándar, como indicado anteriormente.

Antes de la prueba, la superficie de las probetas de los materiales compuestos fue cuidadosamente pulida usando una suspensión de polvo de diamante de 1 µm. Para el ensayo se establecieron velocidades de carga y descarga de 1200 $mNmin^{-1}$ (pausa de 70 s), con una velocidad de aproximación de 10000 $nmmin^{-1}$. La carga de contacto y sus valores máximos se definieron como 10 y 500 mN, respectivamente. Se realizaron al menos 13 indentaciones equidistantes (400 µm) en cada muestra. El módulo elástico y la dureza se calcularon a partir de las curvas de carga vs. desplazamiento registradas utilizando la metodología propuesta por Oliver-Pharr [54], conforme descrito previamente en la sección 1.3.3.2, considerando que la resina epóxica tiene un coeficiente de Poisson de 0,35 [62]. Las micrografías obtenidas de este ensayo se presentan en el Anexo III.

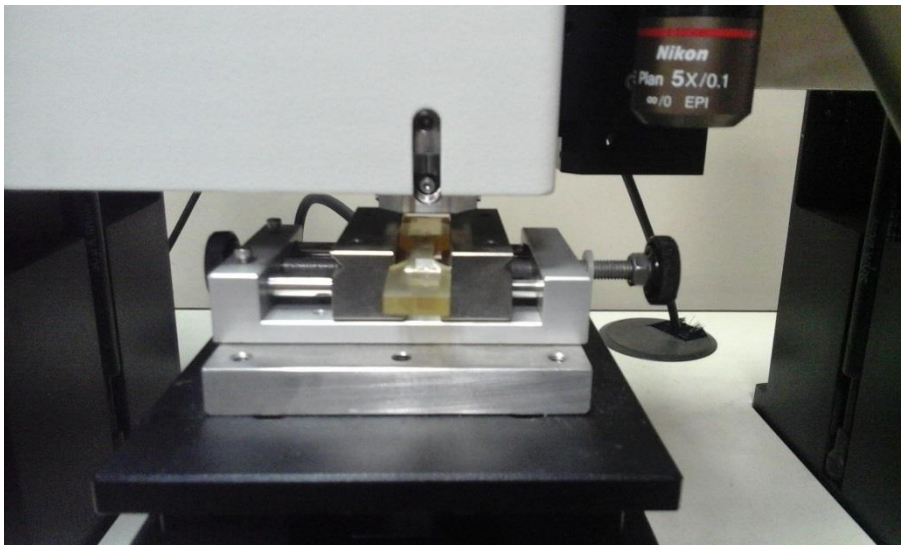

Figura 2.3 Una probeta de EP siendo ensayada por microindentación [Fuente propia].

2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido

El ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo en un instrumento de la marca TA Instruments, modelo Q2000, con software del equipo TA Instrument Explorer y software para lectura de datos de TA Universal Analysis.

Durante el ensayo se calentaron muestras de aproximadamente 15 mg, desde 30 a 300 °C, a una velocidad de 10 °C min^{-1}, en una atmósfera de N_2 (15 $mLmin^{-1}$). La temperatura de transición vítrea (T_g) se calculó a partir del segundo ciclo de calentamiento después de borrar la historia térmica. El borrado térmico es necesario para eliminar picos de relajación entálpica que impiden el correcto análisis de las curvas obtenidas por DSC.

De este ensayo se obtienen curvas del flujo de calor en función del tiempo. La temperatura de transición vítrea (T_g) se evidencia como una alteración en la línea base de las correspondientes curvas obtenidas en el ensayo. Su determinación es crucial, ya que la transición entre el estado vítreo y estado gomoso implica la caída del módulo de Young entre 2 y 3 escalas logarítmicas [63]. Idealmente se desea obtener un incremento en la T_g para que su estado vítreo pueda tener aplicación en un mayor rango de temperaturas.

2.3.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado en un analizador térmico simultáneo de marca Perkin-Elmer, modelo STA 6000.

El análisis se efectuó empleando muestras de aproximadamente 15 mg, en un rango de temperatura de 30 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin^{-1}, bajo un flujo de aire de 20 mLmin^{-1}

A partir de este ensayo se obtienen curvas de porcentaje en peso en función de la temperatura. Idealmente, una dispersión perfecta se alcanza si el residuo másico resultante del análisis es equivalente al contenido teórico de refuerzo. Para analizar los compuestos en estudio fue necesario emplear una atmósfera de aire para producir la degradación térmica completa de la matriz epóxica y, finalmente, obtener un peso residual correspondiente únicamente al de los p-TTNT. A partir de las curvas también se pueden determinar las temperaturas de inicio de degradación y de degradación máxima. A diferencia de la temperatura de degradación inicial, que se calcula como la intersección entre la tangente de la curva inicial y la tangente en la parte de la curva que experimenta una pérdida súbita del peso, para determinar la temperatura de máxima degradación es necesario obtener la primera derivada de la curva termogravimétrica. El máximo pico de la derivada de la curva termogravimétrica corresponde al punto de inflexión de la curva termogravimétrica, es decir, la temperatura a la cual la velocidad de degradación térmica es máxima.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayo de microindentación

Las curvas de carga vs. desplazamiento resultantes del ensayo de microindentación se muestran en la Figura 3.1, y sus resultados se detallan en el Anexo II. Debido a que el módulo de Young de los compuestos está directamente relacionado con la pendiente del segmento de descarga de la curva, mientras mayor sea dicha pendiente mayor será la rigidez. En la Figura 3.1 también se puede observar cómo la pendiente del segmento de descarga incrementa levemente a medida que aumenta el contenido de p-TTNT en los compuestos, a excepción de EP-0,5. Con base en estas curvas carga vs. desplazamiento se empleó el método de ajuste propuesto por Oliver-Pharr [54], detallado previamente en la sección 1.3.3.2, para cuantificar el módulo de Young y la dureza tanto de la resina epóxica pura cuanto de los compuestos preparados.

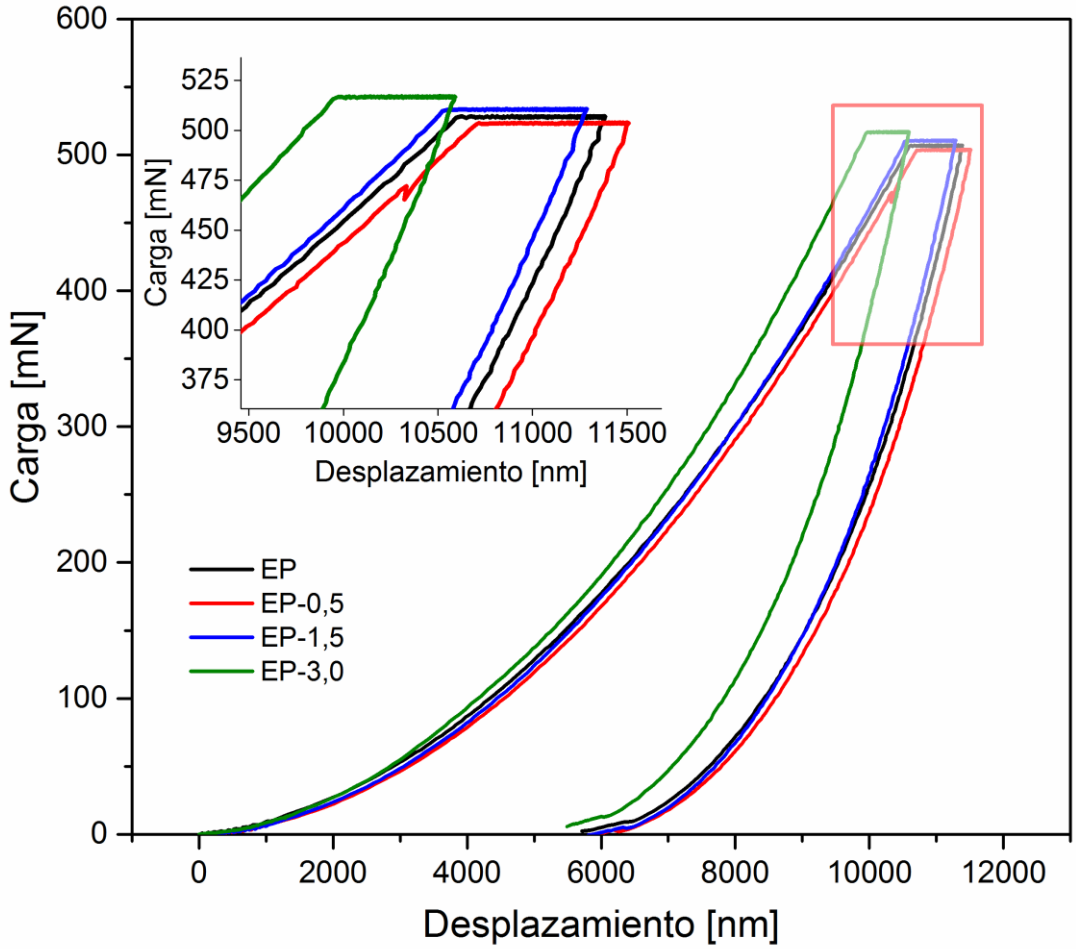

Figura 3.1 Curvas de carga vs. desplazamiento de la resina epóxica y de los compuestos ensayados mediante microindentación [Fuente propia].

En la Figura 3.2 se presentan los valores experimentales de módulo de Young en función de las fracciones en peso de p-TTNT (eje inferior de la abscisa) y de las fracciones en volumen de p-TTNT (eje superior de la abscisa). Se aprecia que la rigidez aumenta en 7 % para EP-1,5 y en 19 % para EP-3,0, a medida que el contenido de refuerzo de los compuestos incrementa. Estos incrementos superan los obtenidos en estudios reportados en la literatura, que utilizaron p-TTNT modificados superficialmente a través de una funcionalización con (3-aminopropil)trietoxisilano [57], en cuyo caso hubo un incremento en el módulo de almacenamiento de 6,9 y 10,4 %, para porcentajes en peso del 1 y 3 % de p-TTNT, respectivamente, tal como fue indicado anteriormente en la Tabla 1.2. Por otro lado, la caída en el módulo de Young para el compuesto EP-0,5 concuerda con otros estudios que también señalan una leve disminución del módulo de Young al utilizar cantidades similares de TTNT como refuerzo (≤ 1 % en peso) en matrices termoplásticas de poliestireno [33] y poliamida 11 [34]. En el caso de los compuestos reforzados con poliestireno, análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitieron realizar el mapeo de titanio (Ti), revelando la presencia de aglomerados de TTNT dentro de la matriz polimérica y consecuentemente, una dispersión no homogénea de los mismos [33]. Es decir, al no lograrse una correcta dispersión del refuerzo, los aglomerados de p-TTNT actuarían como concentradores de esfuerzo, afectando las propiedades mecánicas del compuesto.

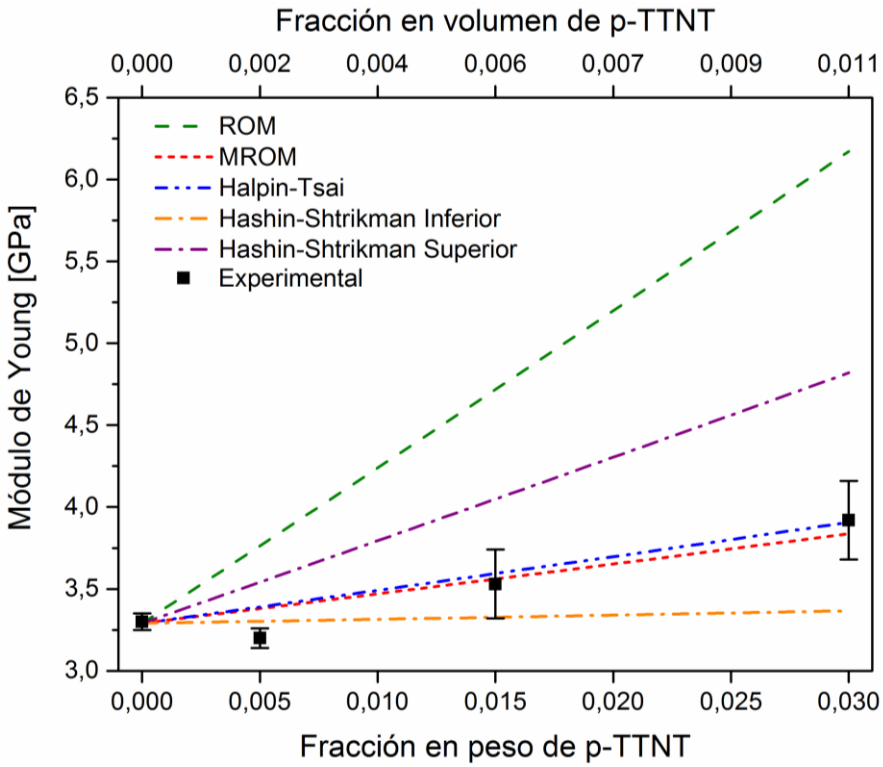

Figura 3.2 Valores experimentales del módulo de Young de los compuestos preparados y su comparación con valores teóricos calculados mediante modelos micromecánicos [Fuente propia].

De manera general, se esperaría que con la incorporación de una fase más rígida (p-TTNT) en la matriz epóxica, el módulo de Young de los compuestos debería incrementar. Con la finalidad de apreciar de una mejor manera el efecto de “refuerzo” de los p-TTNT se utilizaron los modelos micromecánicos presentados anteriormente en la Tabla 1.1 y las propiedades empleadas en sus respectivos cálculos se detallan en el Anexo IV. Así, los valores experimentales del módulo de Young se compararon con las predicciones calculadas a partir de los modelos teóricos, conforme se puede observar en la Figura 3.2. Los puntos experimentales del módulo de elasticidad se ajustaron de manera semejante tanto con el modelo de Halpin-Tsai como con el modelo MROM, pese a que ambos contemplan en sus cálculos distintos atributos de la fase dispersa, tal como se discutió previamente en la sección 1.3.2. Es decir, la relación de aspecto, considerada a través del parámetro morfológico, representó correctamente el efecto de refuerzo de los p-TTNT en la predicción del modelo Halpin-Tsai. Asimismo, el factor de reforzamiento empleado (0,2) sugiere que debido a los tamaños finitos de los p-TTNT (que no son fibras continuas) y a su orientación aleatoria, es razonable considerar únicamente 20 % de su capacidad de refuerzo para obtener una predicción válida del modelo MROM. Consecuentemente, la similitud de los valores experimentales con las predicciones teóricas del módulo de elasticidad sugiere que los compuestos se sometieron a un proceso de preparación que permitió explotar exitosamente las propiedades mecánicas de la matriz y los p-TTNT, sugiriendo una dispersión homogénea de los mismos en la matriz, así como una interfaz adecuada, ambas consideraciones implícitas en los modelos micromecánicos.

La Figura 3.3 muestra los valores experimentales y teóricos de dureza de los compuestos preparados en función de las fracciones p-TTNT, tanto en peso (eje de la abscisa inferior), cuanto en volumen (eje de la abscisa superior). Los compuestos EP-1,5 y EP-3,0 exhibieron incrementos en la dureza de 4 y 17 %, respectivamente, mientras que el compuesto EP-0,5 presentó una ligera reducción de esta propiedad en comparación con la de la resina EP. Los valores experimentales de dureza se ajustaron a los mismos modelos micromecánicos que para el módulo de Young, lo que nuevamente sugiere que el grado de dispersión de los p-TTNT y la interacción interfacial de la matriz y el refuerzo fueron adecuados.

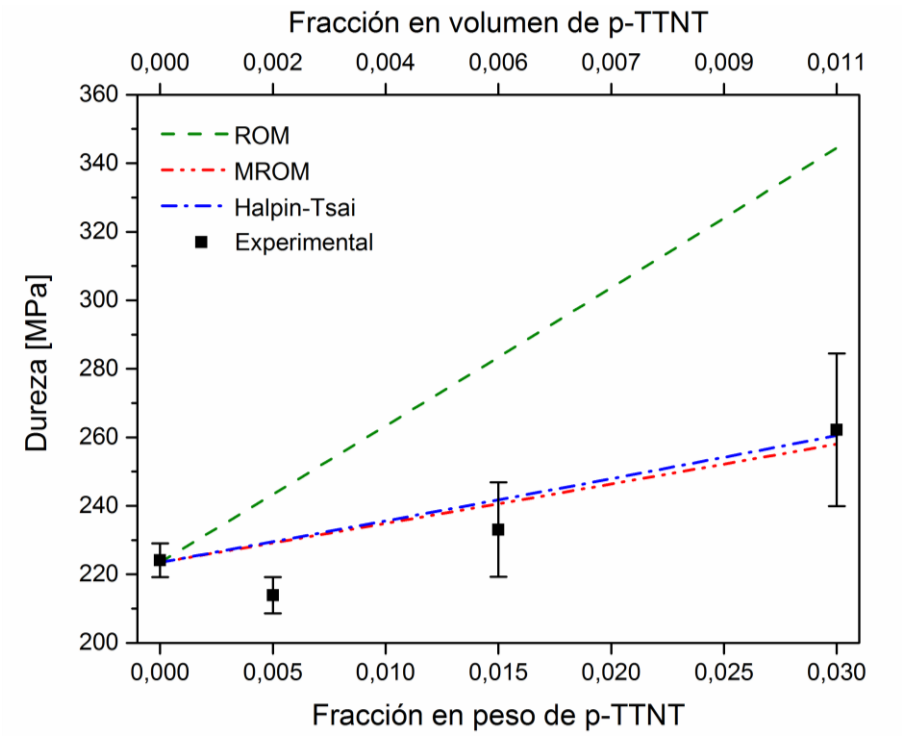

Figura 3.3 Valores experimentales de dureza de los compuestos preparados y su comparación con valores teóricos calculados mediante modelos micromecánicos [Fuente propia].

A pesar de que la relación entre la dureza (H) y módulo de Young (E), representada como H/E, es un indicador efectivo para evaluar la resistencia al desgaste de materiales compuestos, estudios de dureza no han sido contemplados todavía dentro de las caracterizaciones mecánicas de compuestos similares descritos en la literatura [48,59,60]. En la Figura 3.4 se presenta la relación H/E de los compuestos preparados en el presente proyecto en función de la fracción en peso de p-TTNT. En esta figura también fueron graficados valores de H/E de las referencias bibliográficas para compuestos reforzados con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) [64] y nanoarcillas organofílicas [65], ambos refuerzos ampliamente utilizados en este campo. Es evidente que la relación H/E se mantiene prácticamente constante para el caso de los p-TTNT, a diferencia de los otros compuestos de matriz epóxica, con fracciones en peso semejantes. Por lo tanto, el incremento proporcional de la dureza y el módulo de Young, acompañado con el aumento de la fracción en peso de los p-TTNT, favorecería su potencial uso en aplicaciones en las que los compuestos estén expuestos al desgaste, como en el caso de recubrimientos poliméricos de importancia en la construcción civil, industria de transporte y almacenamiento de petróleo, recubrimientos protectores de corrosión, entre otros [66].

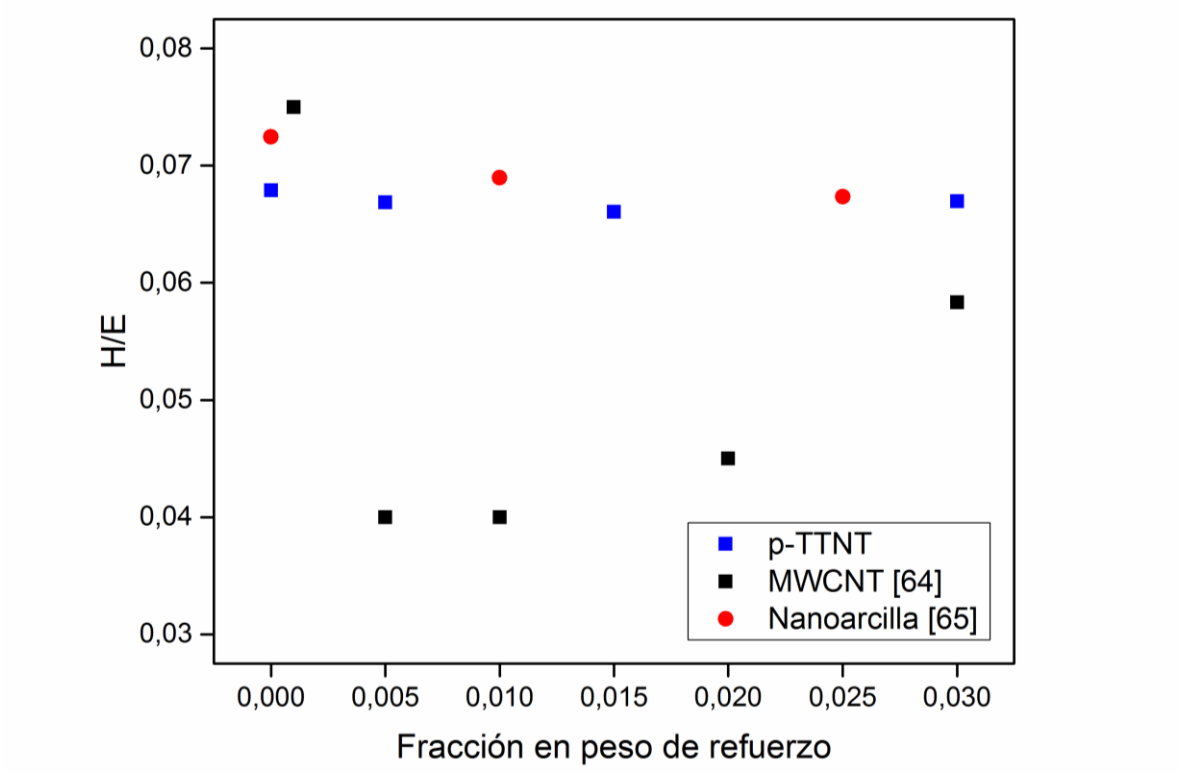

Figura 3.4 Relación entre la dureza y el módulo de Young (H/E) en función de la fracción en peso de refuerzo para compuestos de matriz epóxica reforzados con p-TTNT, MWCNT [64] y nanoarcillas organofílicas [65].

En definitiva, es evidente el efecto de los p-TTNT en el módulo de Young y dureza de los compuestos. Los incrementos significativos de estas propiedades se pueden atribuir a los dos aspectos detallados en la sección 1.4: la inherente compatibilidad entre el sistema epóxico (EPON 828/ EPIKURE 3223) y los p-TTNT, y el posible mecanismo de reacción entre los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT y los grupos epóxicos de la resina, representado en la Figura 1.15. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más profundo para esclarecer el efecto de los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT en la resina epóxica a través de enlaces secundarios (puentes de hidrógeno) o enlaces primarios (covalentes), durante el proceso de reticulación. Para ello sería importante realizar análisis complementarios como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

3.2. Calorimetría diferencial de barrido

Los compuestos preparados en este trabajo se analizaron mediante calorimetría de barrido (DSC) para determinar su temperatura de transición vítrea y las curvas correspondientes de flujo de calor en función de la temperatura se observan en el Anexo V. Se analizaron

dos muestras de cada compuesto y sus respectivos resultados se presentan en la Tabla 3.1. No se aprecian diferencias significantes entre los valores de T_g de los compuestos y el de la resina epóxica, pues estos oscilan entre 133 y 135 °C. Esta invariancia en la T_g se puede atribuir a que los contenidos de p-TTNT son extremadamente bajos (~ 1 % en volumen), razón por la cual no causaron incidencia alguna en la movilidad de las cadenas poliméricas de los compuestos en estudio. Esto también ha sido observado en la literatura con otro nanorefuerzo cerámico como el ZrW_2O_8, en cuyo caso tampoco se reportaron diferencias significativas en la T_g entre la matriz de poliimidas aromáticas fluoradas y sus compuestos [67].

Tabla 3.1 Valores de la T_g obtenidos del análisis DSC para cada compuesto.

Compuesto	T_g[°C]		Promedio
	Muestra 1	Muestra 2	
EP	136,28	135,52	135,9 ± 0,5
EP-0,5	133,39	134,20	133,8 ± 0,6
EP-1,5	134,97	135,25	135,1 ± 0,2
EP-3,0	134,23	132,30	133,3 ± 1,4

[Fuente propia]

3.3. Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los compuestos preparados fue estudiada a través del análisis termogravimétrico (TGA) para obtener sus curvas de pérdidas en peso (Anexo VI) y evaluar el estado de dispersión de los p-TTNT en la matriz epóxica. En la Tabla 3.2 se presenta el contenido en peso del residuo de cada una de las muestras al final del análisis de TGA. Se observa que el contenido teórico y experimental de EP-3,0 son considerablemente semejantes, demostrando que la mejor dispersión de los p-TTNT se logró para este compuesto. Por otro lado, las grandes diferencias que presenta EP-0,5 entre el contenido nominal y real de p-TTNT sugieren que, para contenidos de refuerzo ≤ 1 % en peso, su bajo grado de dispersión, debido a la existencia de aglomerados, afectó las propiedades mecánicas del compuesto, corroborando lo discutido anteriormente en la sección 3.1.

Tabla 3.2 Contenidos másicos residuales de los compuestos obtenidas mediante TGA.

Compuesto	Contenido teórico de p-TTNT (% en peso)	Contenido final del análisis TGA (% en peso)
EP	0	0
EP-0,5	0,5	1,5
EP-1,5	1,5	2,0
EP-3,0	3,0	2,9

[Fuente propia]

A partir de las curvas de TGA (Anexo VI) también se pueden determinar las temperaturas de inicio de degradación y de degradación máxima. En el caso del segundo parámetro evaluado, tanto la resina epóxica cuanto los compuestos presentan una pérdida de masa en dos etapas, por lo tanto, se observan dos eventos que ocurren con la máxima tasa de degradación. En la Tabla 3.3 se muestran dichas temperaturas, así como la de inicio de degradación. No hubo una diferencia significativa entre los valores de estas temperaturas de los compuestos y los valores determinados para EP, lo cual demuestra que la incorporación de p-TTNT no afectó estas propiedades. De esta forma, la adición de los p-TTNT a la matriz epóxica en estudio permitió incrementar sus propiedades mecánicas sin degradar sus propiedades térmicas.

Tabla 3.3 Temperaturas de degradación de los compuestos obtenidas mediante TGA.

Compuesto	**Temperatura de inicio de degradación [°C]**	**Temperatura de degradación máxima primer evento [°C]**	**Temperatura de degradación máxima segundo evento [°C]**
EP	343	365	618
EP-0,5	344	370	618
EP-1,5	343	368	615
EP-3,0	343	366	615

[Fuente propia]

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- En este trabajo se prepararon compuestos de matriz epóxica reforzados con 0,5; 1,5; y 3,0 % en peso de nanotubos de titanato protonados (p-TTNT), respectivamente, mismos que fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos y térmicos.
- A través de ensayos de microindentación se determinó que las propiedades mecánicas de los compuestos incrementaron, sin la necesidad de funcionalizar los p-TTNT. El módulo de Young aumentó en un 7 y 19 %, para los compuestos EP-1,5 y EP-3,0, respectivamente, mientras que sus correspondientes incrementos de dureza fueron del 4 y 17 %. Adicionalmente, la relación entre dureza y módulo de Young estableció que la resistencia al desgaste del compuesto no resultó afectada por la incorporación de p-TTNT.
- Mediante los análisis de DSC se obtuvo temperaturas de transición vítrea de magnitudes similares (133-135 °C), evidenciando que los contenidos de p-TTNT (extremadamente bajos) fueron insuficientes para incidir en la movilidad de las cadenas poliméricas de los compuestos.
- El análisis de TGA demostró, a partir del correspondiente residuo másico (2,9 % en peso), que el compuesto EP-3,0 presentó un grado de dispersión adecuado. Adicionalmente, este análisis demostró que la incorporación de p-TTNT no influyó significativamente en las temperaturas de inicio de degradación ni de degradación máxima de los compuestos.
- Los valores experimentales de módulo de Young, de todos los compuestos a excepción de EP-0,5; se ajustaron de manera muy semejante a los modelos micromecánicos Halpin-Tsai y MROM, demostrando que la morfología de los p-TTNT y su orientación aleatoria dentro de la matriz son parámetros fundamentales para predecir de manera realista su efecto de refuerzo. Además, sugiriere que los compuestos se sometieron a un proceso de preparación que alcanzó grados de homogeneidad e interacción interfacial entre la matriz epóxica y los p-TTNT apropiados.
- El incremento en las propiedades mecánicas podría estar relacionado con un interfaz mejorado, atribuible probablemente a que los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT participaron en la formación de enlaces secundarios (puentes de

hidrógeno) y/o enlaces primarios (covalentes) durante el proceso de curado de la resina epóxica.

- Con base en las propiedades mecánicas y térmicas, la cantidad óptima de p-TTNT corresponde al 3 % en peso, ya que permitió alcanzar el mayor incremento en el módulo y dureza de los compuestos sin degradar sus propiedades térmicas, debido al alto grado de dispersión dentro de la matriz.

4.2. Recomendaciones

- Realizar un estudio de los efectos de incorporar cantidades iguales y menores a 1 % en peso de p-TTNT en una matriz epóxica para comprender la reducción que causan en el módulo de Young.
- Considerar un ajuste en la relación en peso entre la resina epóxica y el agente de curado, ya que la reacción entre grupos epóxico y grupos hidroxilo de los p-TTNT modificaría en principio la relación estequiométrica inicial. Existe la posibilidad que por falta de grupos epóxicos no se logró aprovechar al máximo el potencial de refuerzo de los p-TTNT
- Incorporar contenidos de p-TTNT mayores a 3 % en peso en una matriz epóxica para determinar si superan las mejoras obtenidas en este trabajo, o si su efecto de refuerzo es impedido por la aglomeración de los p-TTNT en la matriz.
- Realizar análisis termogravimétricos a varias muestras obtenidas en distintos puntos de los compuestos para evaluar más ampliamente el estado de la dispersión de los p-TTNT en la matriz polimérica.
- Es necesario un estudio a nivel fundamental, con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para esclarecer la influencia de los grupos hidroxilo superficiales de los p-TTNT en el sistema de resina epóxica/amina.

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Gkikas, N. M. Barkoula, and A. S. Paipetis, “Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 6, pp. 2697–2705, 2012.

[2] X. Wang, W. Guo, L. Song, and Y. Hu, “Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 179, p. 107487, 2019.

[3] Y. Zhang, Z. Zhang, J. Li, and G. Sui, “(3-aminopropyl) triethoxysilane grafted poly(dopamine)@Fe3O4 nanoparticles and their epoxy composites for functional application,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 169, no. April, pp. 148–156, 2019.

[4] F. L. Jin, X. Li, and S. J. Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, pp. 1–11, 2015.

[5] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, “Biomedical applications of polymer-composite materials: a review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 9, pp. 1189–1224, Jul. 2001.

[6] M. Biron, *Thermosets and Composites*, 2nd Editio. 2013.

[7] S. N. Leung, “Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing-structure-property relationships,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 150, no. April, pp. 78–92, 2018.

[8] O. A. Madyan, M. Fan, L. Feo, and D. Hui, “Enhancing mechanical properties of clay aerogel composites: An overview,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 98, pp. 314–329, 2016.

[9] S. Pandiyan, J. Krajniak, G. Samaey, D. Roose, and E. Nies, “A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 106, pp. 29–37, 2015.

[10] G. Mittal, K. Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, and D. Hui, “Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 138, no. November 2017, pp. 122–139, 2018.

[11] Z. Ahmadi, “Epoxy in nanotechnology: A short review,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 132, no. February, pp. 445–448, 2019.

[12] Z. Wang, Z. Jia, X. Feng, and Y. Zou, “Graphene nanoplatelets/epoxy composites

with excellent shear properties for construction adhesives," *Compos. Part B Eng.*, vol. 152, pp. 311–315, 2018.

[13] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials*. 2010.

[14] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, and D. Hui, "Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 308–320, 2013.

[15] R. M. Wang, S. R. Zheng, and Y. P. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*. 2011.

[16] P. Jojibabu, Y. X. Zhang, and B. G. Prusty, "A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 96, 2020.

[17] H. Rahmani, S. H. M. Najafi, and A. Ashori, "Mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminated composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 8, pp. 733–740, 2014.

[18] O. Zabihi, M. Ahmadi, S. Nikafshar, K. Chandrakumar Preyeswary, and M. Naebe, "A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 135, pp. 1–24, 2018.

[19] E. Morgado *et al.*, "A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content," *Solid State Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 888–900, 2006.

[20] M. Humar, D. Arčon, P. Umek, M. Škarabot, I. Muševič, and G. Bregar, "Mechanical properties of titania-derived nanoribbons," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3869–3872, 2006.

[21] R. Porras, D. V. Bavykin, J. Zekonyte, F. C. Walsh, and R. J. Wood, "Titanate nanotubes for reinforcement of a poly(ethylene oxide)/chitosan polymer matrix," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 19, pp. 1–34, 2016.

[22] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, and C. Trapalis, "Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 249, no. 1–2, pp. 135–142, 2006.

[23] P. I. Pontón *et al.*, "The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 315–322, 2014.

[24] E. Morgado, M. A. S. De Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, and A. S. Araujo, “Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO2-anatases with distinct crystal sizes,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 665–676, 2007.

[25] C. Harito, D. V. Bavykin, M. E. Light, and F. C. Walsh, “Titanate nanotubes and nanosheets as a mechanical reinforcement of water-soluble polyamic acid: Experimental and theoretical studies,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 124, pp. 54–63, 2017.

[26] H. Kochkar, N. Lakhdhar, G. Berhault, M. Bausach, and G. Abdelhamid, “Optimization of the alkaline hydrothermal route to titanate nanotubes by a doehlert matrix experience design,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 5, pp. 1672–1679, 2009.

[27] D. V. Bavykin and F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes*. 2009.

[28] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, “A review on TiO2-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications,” *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.

[29] M. R. Vengatesan and V. Mittal, “Surface Modification of Nanomaterials for Application in Polymer Nanocomposites: An Overview,” *Surf. Modif. Nanoparticle Nat. Fiber Fill.*, pp. 1–27, 2015.

[30] H. P. Duong, M. D. Le, H. C. Dao, and C. Y. Chen, “Surface modification of TiO2 nanotubes by grafting with APTS coupling agents,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 10, 2017.

[31] P. I. Pontón *et al.*, “The effect of titanate nanotube/Y2W3O12 hybrid fillers on mechanical and thermal properties of HDPE-based composites,” *Mater. Today Commun.*, vol. 18, no. November 2018, pp. 124–135, 2019.

[32] M. T. Byrne *et al.*, “Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 22, pp. 2351–2358, 2007.

[33] P. Umek *et al.*, “Structural and mechanical properties of polystyrene nanocomposites with 1D titanate nanostructures prepared by an extrusion process,” *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 1318–1325, Sep. 2009.

[34] L. Mancic, P. I. Pontón, S. Letichevsky, A. M. Costa, B. A. Marinkovic, and F. C. Rizzo, “Application of silane grafted titanate nanotubes in reinforcing of polyamide 11

composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 93, pp. 153–162, 2016.

[35] H. Dodiuk and S. H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*, vol. 134, no. 3444. 2013.

[36] Z. Ahmadi, "Nanostructured epoxy adhesives: A review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 135, no. June, pp. 449–453, 2019.

[37] M. Andideh and M. Esfandeh, "Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 123, pp. 233–242, 2017.

[38] O. Vryonis, S. T. H. Virtanen, T. Andritsch, A. S. Vaughan, and P. L. Lewin, "Understanding the cross-linking reactions in highly oxidized graphene/epoxy nanocomposite systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 4, pp. 3035–3051, 2019.

[39] A. Kocijan, M. Conradi, and M. Hočevar, "The influence of surface wettability and topography on the bioactivity of TiO2/epoxy coatings on AISI 316L stainless steel," *Materials (Basel).*, vol. 12, no. 11, 2019.

[40] K. Matsuura, Y. Umahara, K. Gotoh, Y. Hoshijima, and H. Ishida, "Surface modification effects on the tensile properties of functionalised graphene oxide epoxy films," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 18, pp. 9677–9684, 2018.

[41] L. Shi *et al.*, "The effect of self-synthesized hydroxyl-terminated hyperbranched polymer interface layer on the properties of carbon fiber reinforced epoxy composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. December 2018, pp. 334–343, 2019.

[42] X. Wu, X. Yang, R. Yu, X. J. Zhao, Y. Zhang, and W. Huang, "Highly crosslinked and uniform thermoset epoxy microspheres: Preparation and toughening study," *Polymer (Guildf).*, vol. 143, pp. 145–154, 2018.

[43] J.-P. Pascault and R. J. Williams, *Epoxy polymers: new materials and innovations*. 2009.

[44] T. Wu, Y. Liu, N. Li, G. W. Huang, C. B. Qu, and H. M. Xiao, "Cryogenic mechanical properties of epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane," *Polym. Test.*, vol. 74, pp. 45–56, 2019.

[45] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, First Edit. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.

[46] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*. 2009.

[47] H. Beneš *et al.*, “Aqueous-Based Functionalizations of Titanate Nanotubes: A Straightforward Route to High-Performance Epoxy Composites with Interfacially Bonded Nanofillers,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 15, pp. 5989–6002, 2018.

[48] P. I. Pontón, L. P. Prisco, and B. A. Marinkovic, “Effects of low contents of A2M3O12 submicronic thermomiotic-like fillers on thermal expansion and mechanical properties of HDPE-based composites,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. Table 1, pp. E1821–E1833, 2018.

[49] ASTM International, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,” 2014.

[50] A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez-Fatou, F. Ania, and A. Flores, “Nanoindentation in polymer nanocomposites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 67, pp. 1–94, 2015.

[51] S. Baskutis, V. Vasauskas, and A. Žunda, “Nano and microhardness testing of heterogeneous structures,” *Mechanika*, vol. 22, no. 2, pp. 85–89, 2016.

[52] G. M. Pharr, E. G. Herbert, and Y. Gao, “The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 271–292, 2010.

[53] A. N. Bucsek, F. Alisafaei, C. S. Han, and N. Lakhera, “On thresholds in the indentation size effect of polymers,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 3, pp. 763–772, 2016.

[54] W. C. Oliver, G. M. Pharr, and I. Introduction, “experiments,” 1992.

[55] B. J. Briscoe, L. Fiori, and E. Pelillo, “Nano-indentation of polymeric surfaces,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 19, pp. 2395–2405, 1998.

[56] M. Plodinec *et al.*, “Study of thermal stability of (3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polymers,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 43, 2014.

[57] I. Brnardič, M. Huskič, P. Umek, A. Fina, and T. H. Grgurič, “Synthesis of silane functionalized sodium titanate nanotubes and their influence on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposite,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 11, pp. 2284–2291, 2013.

[58] L. Ma *et al.*, “Hydroxyl-terminated triazine derivatives grafted graphene oxide for epoxy composites: Enhancement of interfacial and mechanical properties,” *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 11, 2019.

[59] J. J. Licari and D. W. Swanson, *Functions and theory of adhesives*. 2011.

[60] P. Badrinarayanan, M. Rogalski, H. Wu, X. Wang, W. Yu, and M. R. Kessler, “Epoxy composites reinforced with negative-CTE ZrW2O8 nanoparticles for electrical applications,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 2, pp. 136–144, 2013.

[61] E. N. Brown, S. R. White, and N. R. Sottos, “Fatigue crack propagation in microcapsule-toughened epoxy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 19, pp. 6266–6273, 2006.

[62] M. G. Ahangari and A. Fereidoon, “Micromechanical properties and morphologies of self-healing epoxy nanocomposites with microencapsulated healing agent,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 112–118, 2015.

[63] Q. Guo, *Thermosets: structure, properties, and applications*. Woodhead Publishing, 2012.

[64] A. F. A. Trompeta, E. P. Koumoulos, S. G. Stavropoulos, T. G. Velmachos, G. C. Psarras, and C. A. Charitidis, “Assessing the critical multifunctionality threshold for optimal electrical, thermal, and nanomechanical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites for aerospace applications,” *Aerospace*, vol. 6, no. 1, 2019.

[65] L. Shen, L. Wang, T. Liu, and C. He, “Nanoindentation and morphological studies of epoxy nanocomposites,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 11, pp. 1358–1366, 2006.

[66] P. Nikaeen, D. Depan, and A. Khattab, “Surface mechanical characterization of carbon nanofiber reinforced low-density polyethylene by nanoindentation and comparison with bulk properties,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, 2019.

[67] G. R. Sharma, C. Lind, and M. R. Coleman, “Preparation and properties of polyimide nanocomposites with negative thermal expansion nanoparticle filler,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 2, pp. 448–457, 2012.

[68] P. I. Pontón, K. Yamada, M. V. Guamán, M. B. Johnson, M. A. White, and B. A. Marinkovic, “Data supporting micromechanical models for the estimation of Young’s modulus and coefficient of thermal expansion of titanate nanotube/Y2W3O12/HDPE ternary composites,” *Data Br.*, vol. 25, 2019.

[69] Q. Li *et al.*, “High pressure synthesis of amorphous TiO 2 nanotubes,” *AIP Adv.*, vol. 5, no. 9, p. 097128, Sep. 2015.

ANEXOS

ANEXO I. DATOS TÉCNICOS DE LA RESINA EPÓXICA EPON 828

Technical Data Bulletin

HEXION™
Specialty Chemicals

EPON™ Resin 828

RP: 3075 **Re-issued: September 2005**

Introduction EPON™ Resin 828 is an undiluted clear difunctional bisphenol A/epichlorohydrin derived liquid epoxy resin. When cross-linked or hardened with appropriate curing agents, very good mechanical, adhesive, dielectric and chemical resistance properties are obtained. Because of this versatility, EPON Resin 828 has become a standard epoxy resin used in formulation, fabrication and fusion technology.

Features

- Fiber reinforced pipes, tanks and composites
- Tooling, casting and molding compounds
- Construction, electrical and aerospace adhesives
- High solids/low VOC maintenance and marine coatings
- Electrical encapsulations and laminates
- Chemical resistant tank linings, flooring and grouts
- Base resin for epoxy fusion technology

Typical Properties

Property	Test Method	Unit	Value
Epoxide Equivalent Weight [1]	ASTM D1652	g/eq	185-192
Viscosity @ 25°C [2]	ASTM D445	P	110-150
Color	ASTM D1544	Gardner	1 max.
Pounds per Gallon @ 25°C (77°F)		lbs/gal	9.7
Density @ 25°C (77°F)		g/ml	1.16
Physical form			Clear liquid
Vapor pressure @ 77°C (170°F)		mm Hg	0.03
Refractive index @ 25°C (77°F)			1.573
Specific heat		BTU/lb/°F	0.5

[1] ASTM D1652 (Epoxy Content of Epoxy Resins – Perchloric Acid Method)

[2] ASTM D445 (Kinematic Viscosity - Determinatin of the Viscosity of Liauids by Ubbelohde Viscometer).

General Information The low viscosity and cure properties of EPON Resin 828 allow its use under various application and fabrication techniques including:

- Spraying and brushing
- Filament winding
- Pressure laminating
- Vacuum bag laminating
- Pultrusion
- Casting
- Molding
- Toweling

Curing Agents

EPON Resin 828 can be cured or cross-linked with a variety of curing agents depending on properties desired in the finished product and the processing conditions employed. Some commonly used curing agents, recommended concentrations, typical cure schedules employed in major end-use applications, plus sources for these curing agents are displayed in Table 1.

Perfomance Characteristics of Cured EPON Resin 828

Mechanical Properties

High performance, high strength materials are obtained when this resin is cured with a variety of curing agents. Unfilled systems in common use have tensile values greater than 10,000 psi (69 MPa) with modulus values greater than 400,000 psi (2750 MPa). Such systems are normally very rigid. If greater flexibility is needed systems can be formulated to provide up to 300% elongation.

Adhesive Properties

One of the most widely recognized properties of cured EPON Resin 828 is strong adhesion to a broad range of substrates. Such systems exhibit shear strength of up to 6,000 psi (41 Mpa). One factor which contributes to this property is the low shrinkage shown by these systems during cure. Compared to other polymers, epoxy resins have low internal stresses resulting in strong and durable finished products.

Electrical Properties

EPON Resin 828 cured systems have very good electrical insulating characteristics and dielectric properties. For example, systems can be obtained with anhydride and amine curing agents having volume resistivities up to 1 x 1016 ohm-cm, dielectric constants of 3-5 and dissipation factors of 0.002 to 0.020 at ambient conditions. Electrical encapsulations, laminates and molding compounds are frequently based on EPON Resin 828.

Chemical Resistance

Cured EPON Resin 828 is highly resistant to a broad range of chemicals, including caustic, acids, fuels and solvents. Chemically resistant reinforced structures and linings or coatings over metal can be formulated with EPON Resin 828.

Formulating Techniques

The primary components of a thermosetting resin formula are the epoxy resin and the hardener or curing agent. However, in practice other materials are normally incorporated to achieve special properties. For example, inert fillers such as silicas, talcs, calcium silicates, micas, clays and calcium carbonate can be added to further reduce shrinkage and improve dimensional stability. Also, reactive diluents can be added to EPON Resin 828 to reduce viscosity. The effect on viscosity by adding such materials is shown in Figure 1.

Table 1 / **Curing Agents for EPON™ 828**

Curing Agent [1]	Physical State	Recommended Concentration range, phr [2]	Typical Cure Schedule Time °C (°F)	Deflection Temperature [3] °C (°F)	Applications [4]	Suppliers [5]
Aliphatic Amines						
EPIKURE™ 3223 (DETA)	Liquid	12	7d, 25(77)	120(250)	ABCDEFHI	5
EPIKURE 3234 (TETA)	Liquid	13	7d, 25(77)	120(250)	ABCDEFHI	5
EPIKURE 3200 (AEP)	Liquid	22	24h, 25(77) &	120(250)	BCEFGH	5

[1] Cures can be effected with these curing agents over a wide range of temperatures. Higher temperatures yield shorter cure times and highest Tg.
[2] Parts of curing agent per 100 parts of resin.
[3] Systems cured at room temperature were post cured at elevated temperature to achieve deflection values.
[4] Application codes: A - Coatings; B - Adhesives; C - Castings; D - Moldings; E - Flooring; F - Paving; G - Electrical Laminates; H - Structural Laminates; I-Filament Winding.

ANEXO II. RESULTADOS DEL ENSAYO DE MICROINDENTACIÓN

Tabla B.1 Valores de módulo de Young y dureza determinadas por el ensayo de microindentación.

Número de indentaciones	EP		EP-0,5		EP-1,5		EP-3,0	
	Módulo de Young [GPa]	Dureza [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Dureza [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Dureza [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Dureza [MPa]
1	3,22	213,66	3,13	202,81	3,29	220,45	3,54	221,15
2	3,24	219,89	3,14	208,35	3,33	221,85	3,59	229,61
3	3,24	220,20	3,15	210,04	3,35	222,30	3,61	244,43
4	3,25	220,24	3,16	211,16	3,36	224,24	3,80	247,11
5	3,28	223,11	3,17	211,31	3,36	224,38	3,83	253,58
6	3,29	223,14	3,17	212,81	3,42	226,50	3,86	254,64
7	3,30	223,23	3,19	212,98	3,44	226,94	3,87	262,75
8	3,32	224,41	3,21	215,69	3,46	229,85	3,88	265,35
9	3,32	227,55	3,22	216,79	3,61	230,95	3,90	270,21
10	3,32	229,31	3,22	217,32	3,61	236,63	3,90	273,35
11	3,36	229,31	3,26	219,50	3,63	239,89	3,97	277,48
12	3,36	229,79	3,29	220,12	3,77	240,96	4,05	278,69
13	3,36	229,83	3,30	221,75	3,79	246,11	4,07	291,60
14					3,97	272,10	4,12	300,74
15							4,13	
16							4,52	
Promedio	3,30	224,13	3,20	213,89	3,53	233,08	3,92	262,19
Desviación Estandar	0,05	4,92	0,06	5,32	0,21	13,77	0,24	22,32
Incremento	0,00	0,00	-2,98	-4,57	7,01	3,99	18,75	16,98

[Fuente propia]

ANEXO III. MICROGRAFÍAS DEL ENSAYO DE MICROINDENTACIÓN

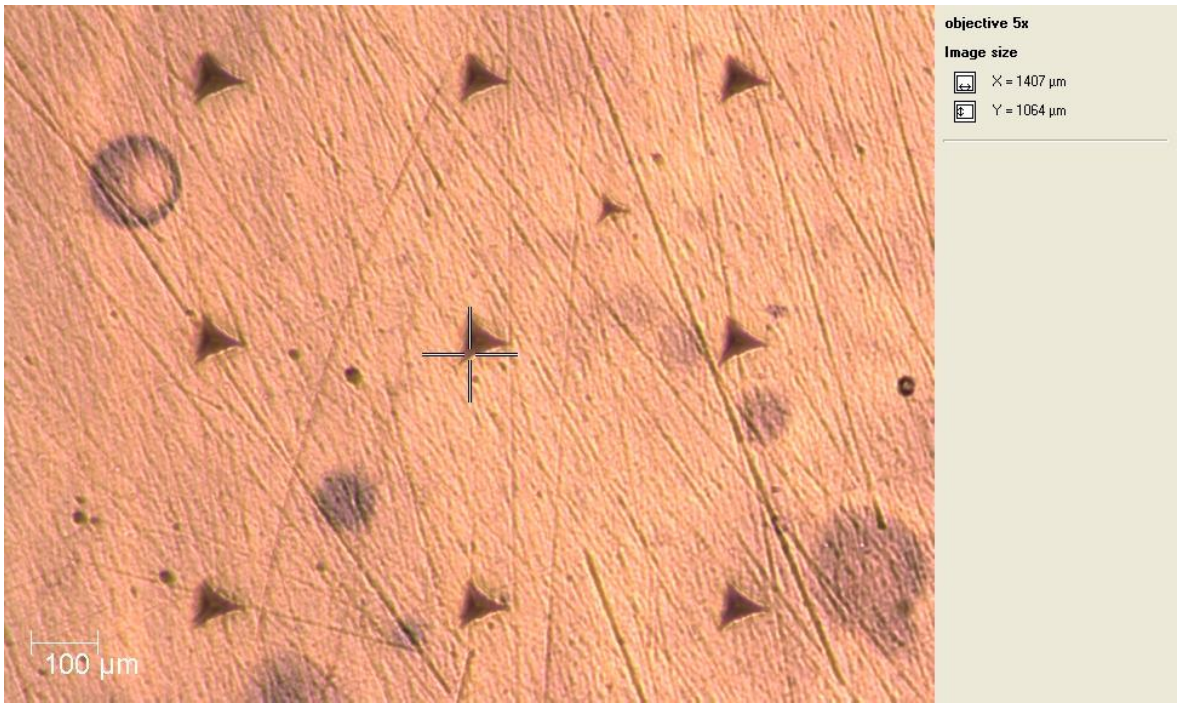

Figura C.1 Micrografía de EP tomada posterior a ensayo de microindentación [Fuente propia].

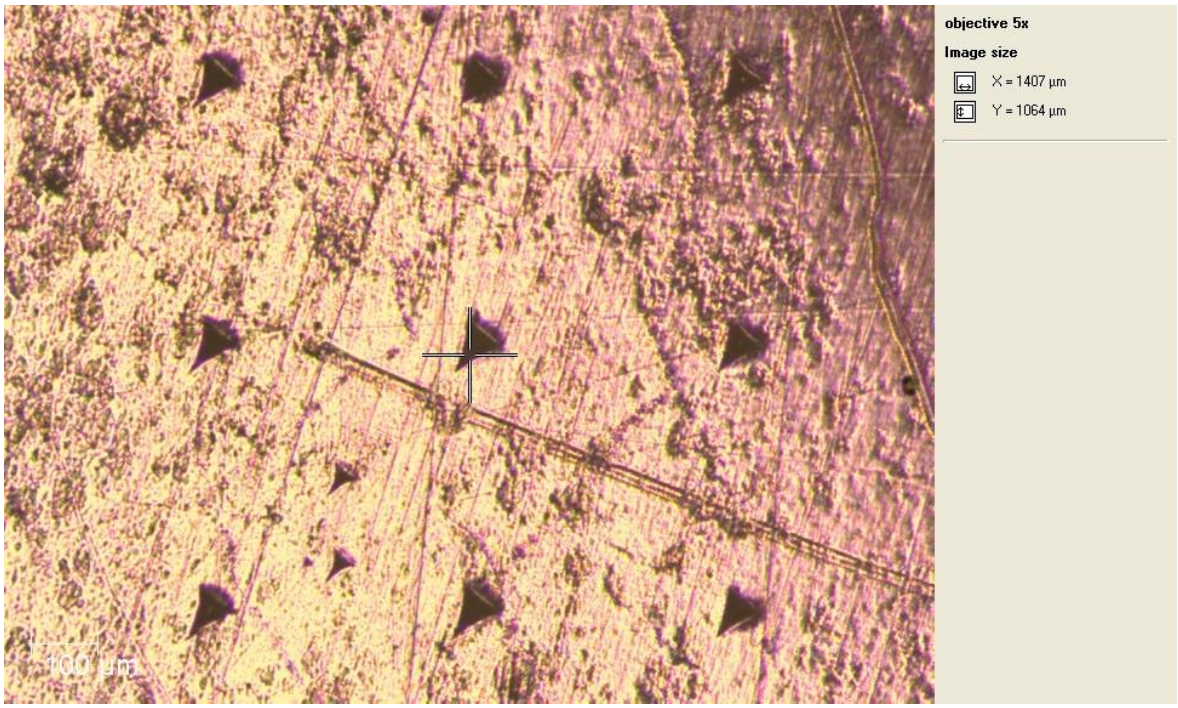

Figura C.2 Micrografía de EP-1,5 tomada posterior a ensayo de microindentación [Fuente propia].

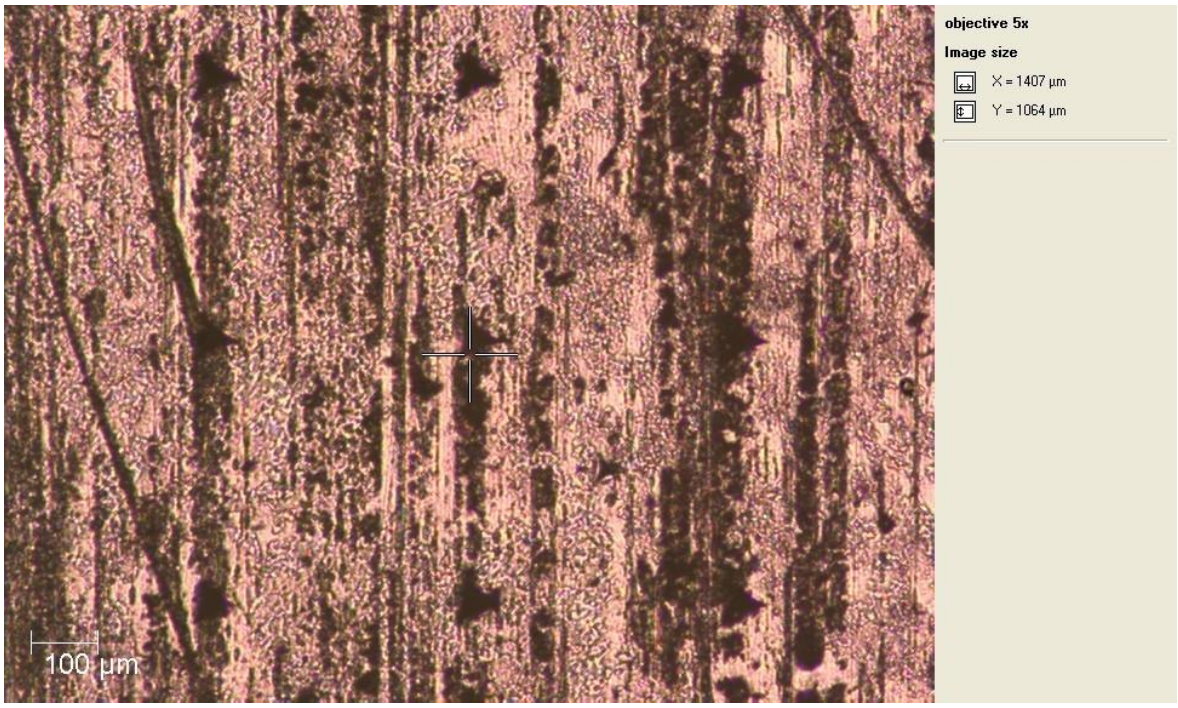

Figura C.3 Micrografía de EP-3,0 tomada posterior a ensayo de microindentación [Fuente propia].

ANEXO IV. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS P-TTNT Y DE LA RESINA EPÓXICA UTILIZADAS PARA LOS MODELOS MICROMECÁNICOS.

Para la aplicación de los modelos micromecánicos detallados en la sección 1.3.2. son requeridas las propiedades elásticas de los p-TTNT y de la resina epóxica

Para realizar la conversión entre constantes elásticas se asume que la resina epóxica es un material perfectamente homogéneo, isotrópico y elástico. Así, las siguientes ecuaciones se utilizaron para calcular el módulo volumétrico (K_m) y módulo cortante (G_m) de la resina epóxica:

$$K_m = \frac{E_m}{3 - 6\nu}$$

Ecuación D.1.

$$G_m = \frac{E_m}{2 + 2\nu}$$

Ecuación D.2.

donde,

E_m= módulo de Young de la resina epóxica= 3,30 GPa, valor obtenido a partir del ensayo de microendentación (Anexo II).

v= Coeficiente de Poisson de la resina epóxica= 0,35 [62]

Por lo tanto, K_m=3,66 [GPa] and G_m=1,22 [GPa]

Para obtener una estimación del módulo cortante (G_f) de los p-TTNT se asumió un comportamiento homogéneo, isotrópico y elástico [68], como primera aproximación. Por lo tanto, G_f se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$G_f = \frac{3K_f E_f}{9K_f - E_f}$$

Ecuación D.3.

donde,

E_f = módulo de Young de los p-TTNT~260 GPa [20]. Debido a que esta propiedad no se encuentra reportada en ninguna fuente bibliográfica, se consideró el módulo de Young de nanocintas derivadas de óxido de titanio.

K_f = modulo volumétrico de los p-TTNT~158 GPa [69]. Esta propiedad tampoco se encuentra reportada en ninguna fuente bibliográfica, razón por la cual se consideró el módulo volumétrico de nanotubos de óxido de titanio sintetizados por un proceso hidrotérmico alcalino.

Estos valores de las propiedades de los p-TTNT son solo una estimación pues si se quisiera obtener el valor del módulo de Young de los TTNT se podrían considerar técnicas de medición como la microscopía de fuerza atómica. Sin embargo, el solo hecho de realizar esta medición constituiría prácticamente una tesis de maestría o doctorado

La dureza de la resina epóxica (224 MPa) se determinó mediante los ensayos microindetación cuyos resultados se encuentran en el Anexo II , mientras que la dureza de los p-TTNT se consideró como 10990 MPa, a partir de nanopartículas de óxido de titanio de naturaleza similar [25].

Adicionalmente, para el cálculo del parámetro morfológico, ζ (Ecuación 1.5), se consideró la longitud y diámetro de los p-TNTT de 100 y 10 nm, respectivamente [31], mientras que para el factor de reforzamiento, β_f (Ecuación 1.3), se consideró un valor de 0,2, para la predicción de módulo de Young, y de 0,3, para la predicción de la dureza [25].

ANEXO V. GRÁFICAS DE ANÁLISIS DSC

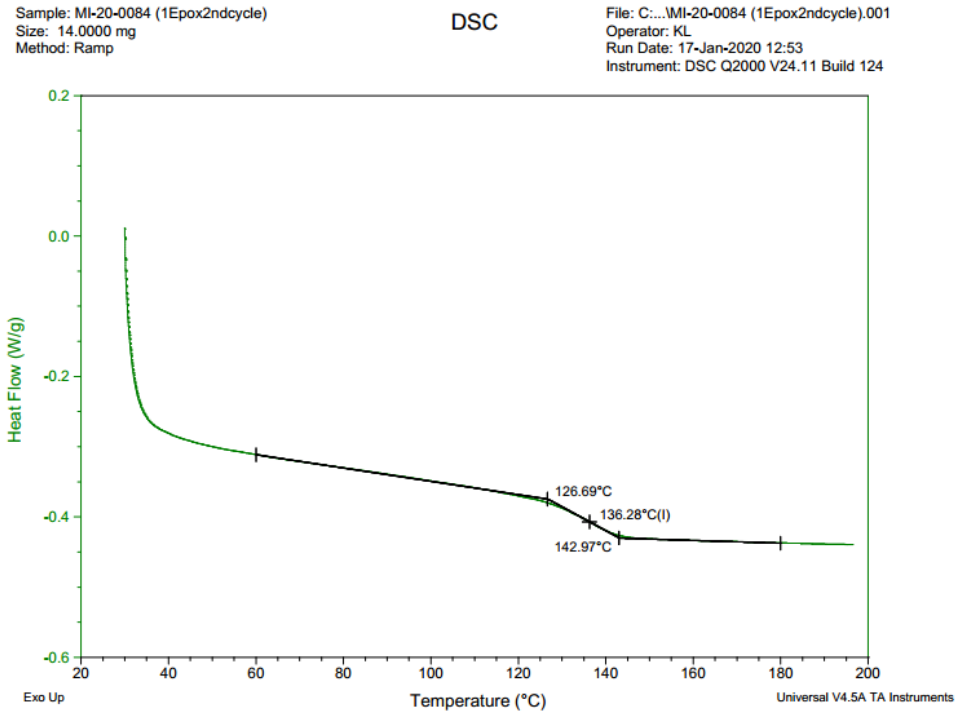

Figura E.1 Análisis DSC para EP_1 [Fuente propia].

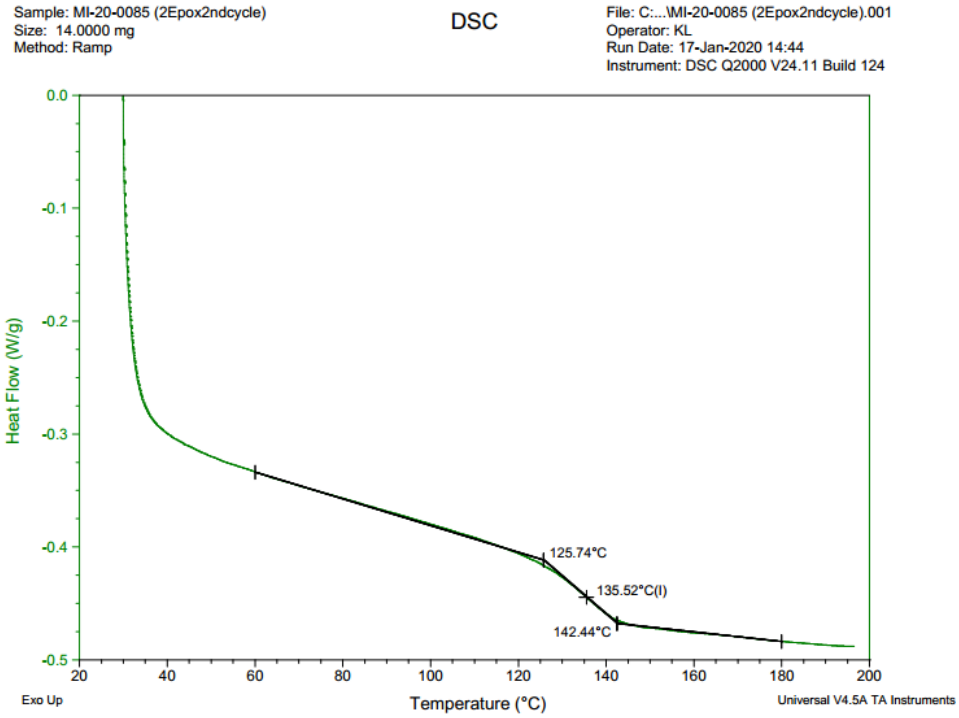

Figura E.2 Análisis DSC para EP_2 [Fuente propia].

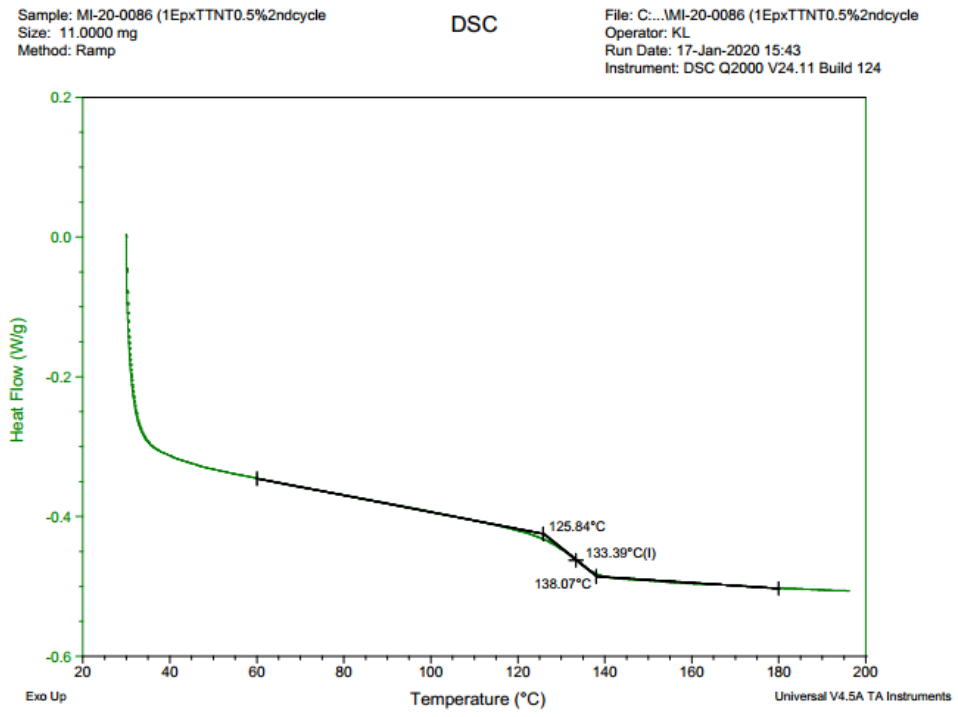

Figura E.3 Análisis DSC para EP-0,5_1 [Fuente propia].

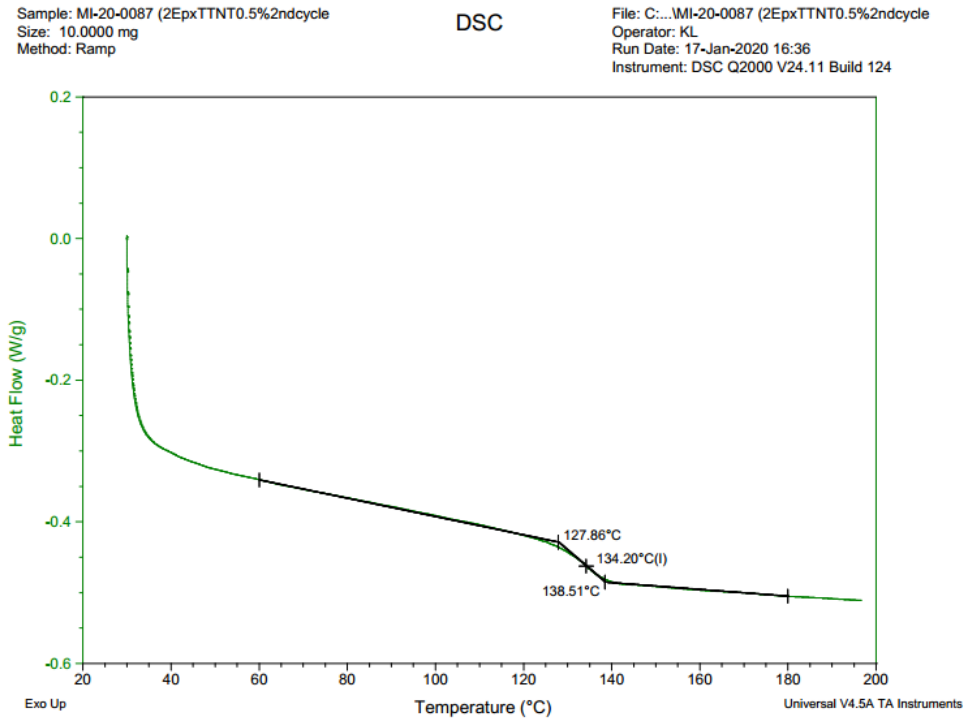

Figura E.4 Análisis DSC para EP-0,5_2 [Fuente propia].

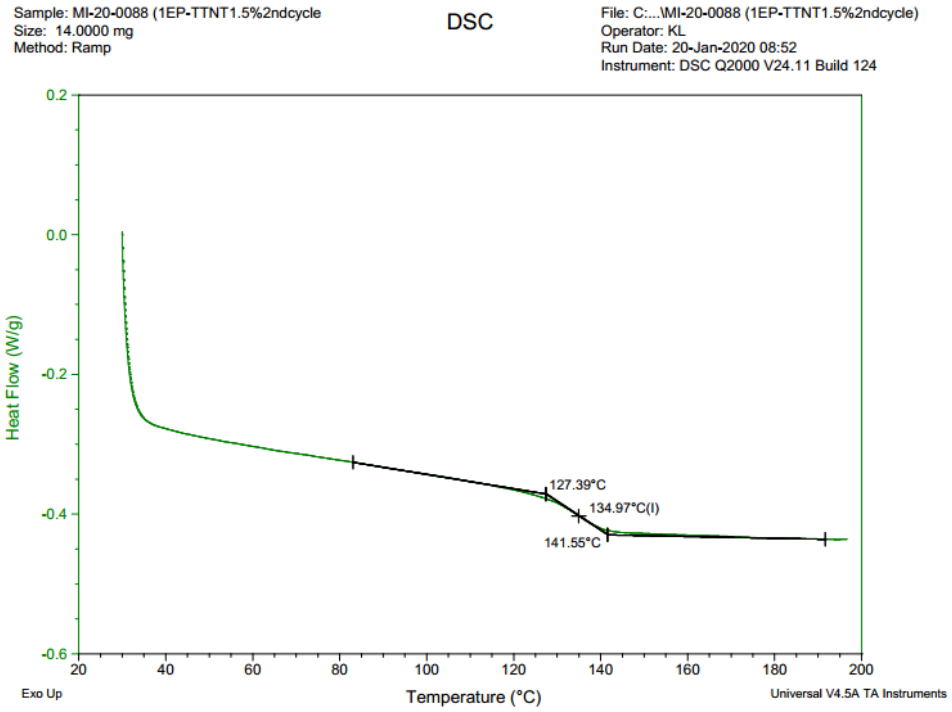

Figura E.5 Análisis DSC para EP-1,5_1 [Fuente propia].

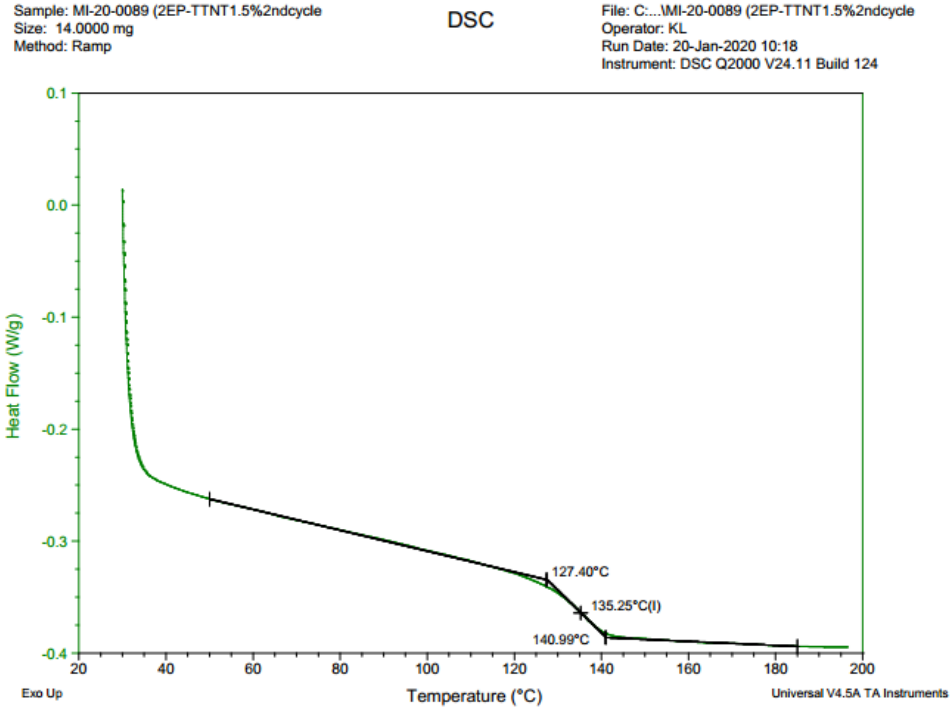

Figura E.6 Análisis DSC para EP-1,5_2 [Fuente propia].

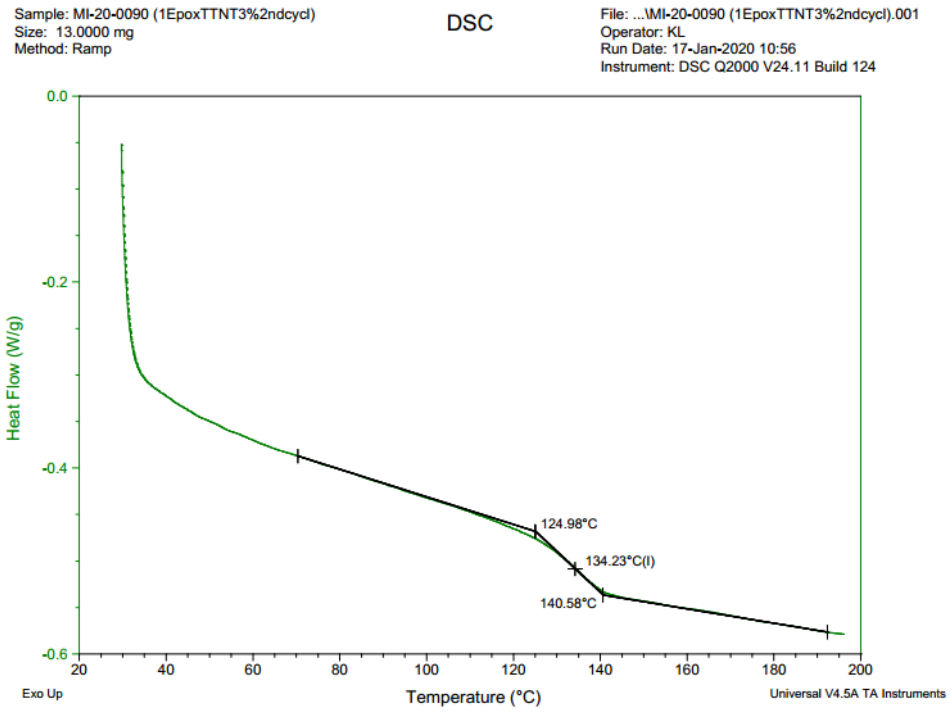

Figura E.7 Análisis DSC para EP-3,0_1 [Fuente propia].

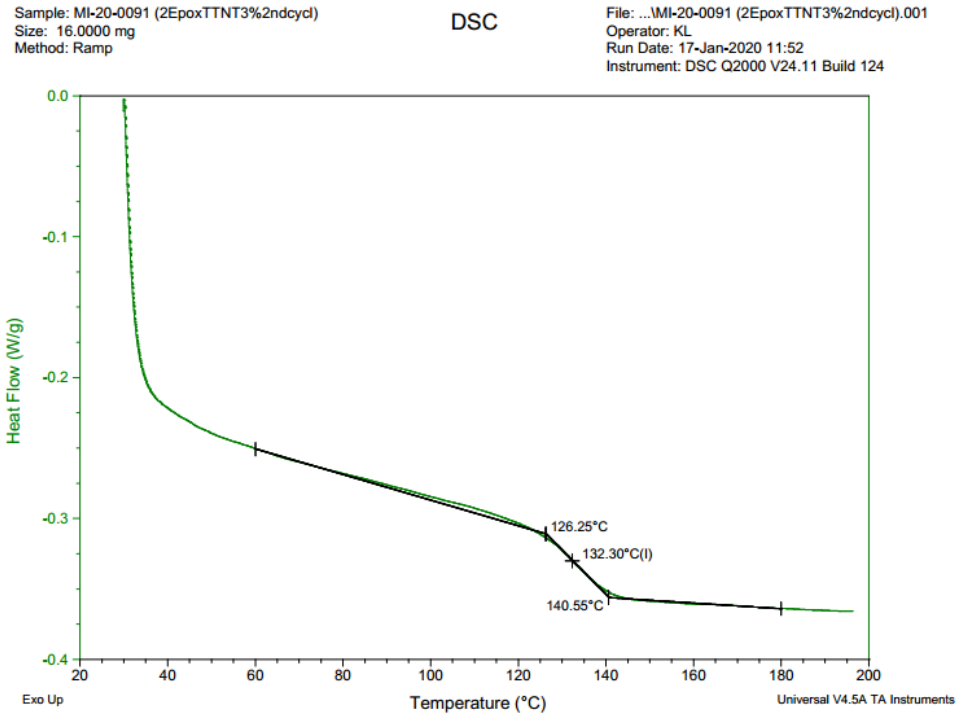

Figura E.8 Análisis DSC para EP-3,0_1 [Fuente propia].

ANEXO VI. GRÁFICAS DE ANÁLISIS TGA

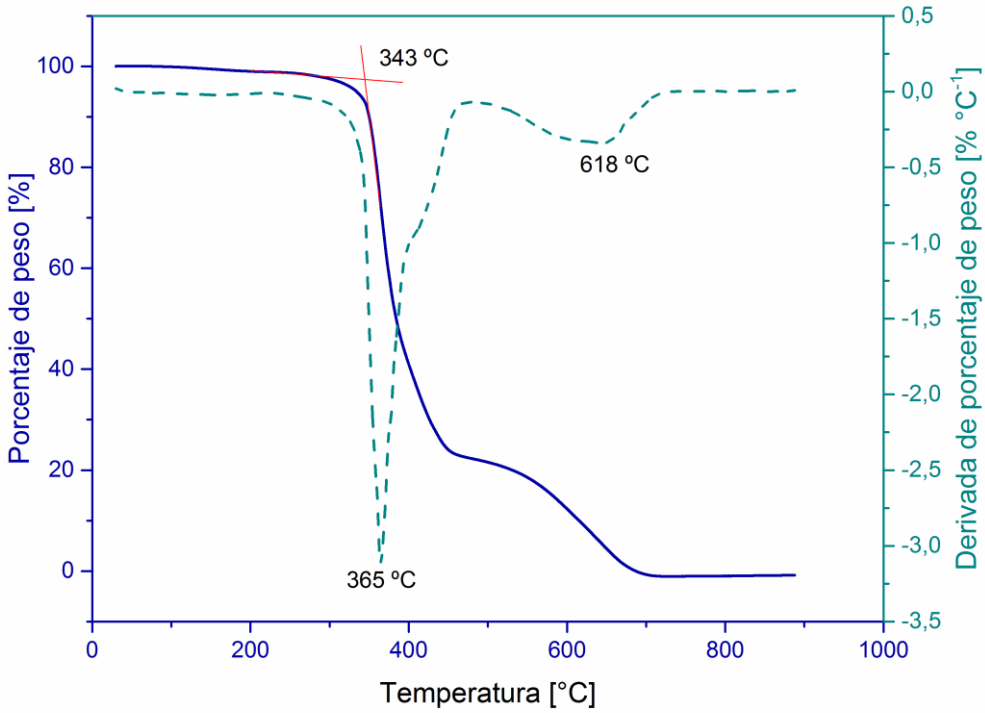

Figura F.1 Análisis TGA para EP [Fuente propia].

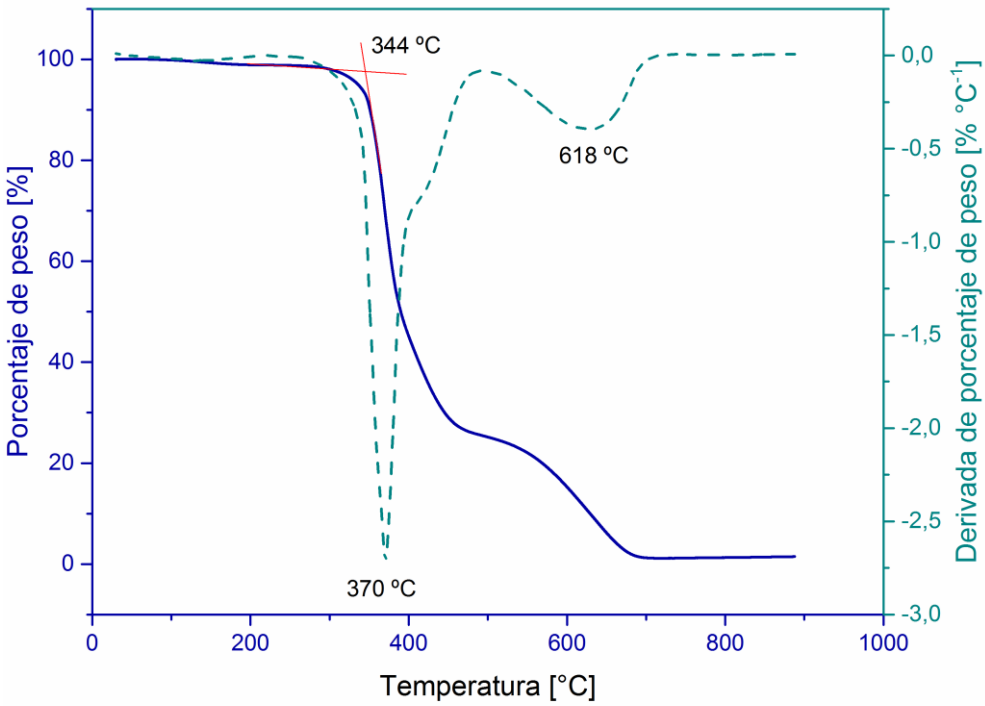

Figura F.2 Análisis TGA para EP-0,5 [Fuente propia].

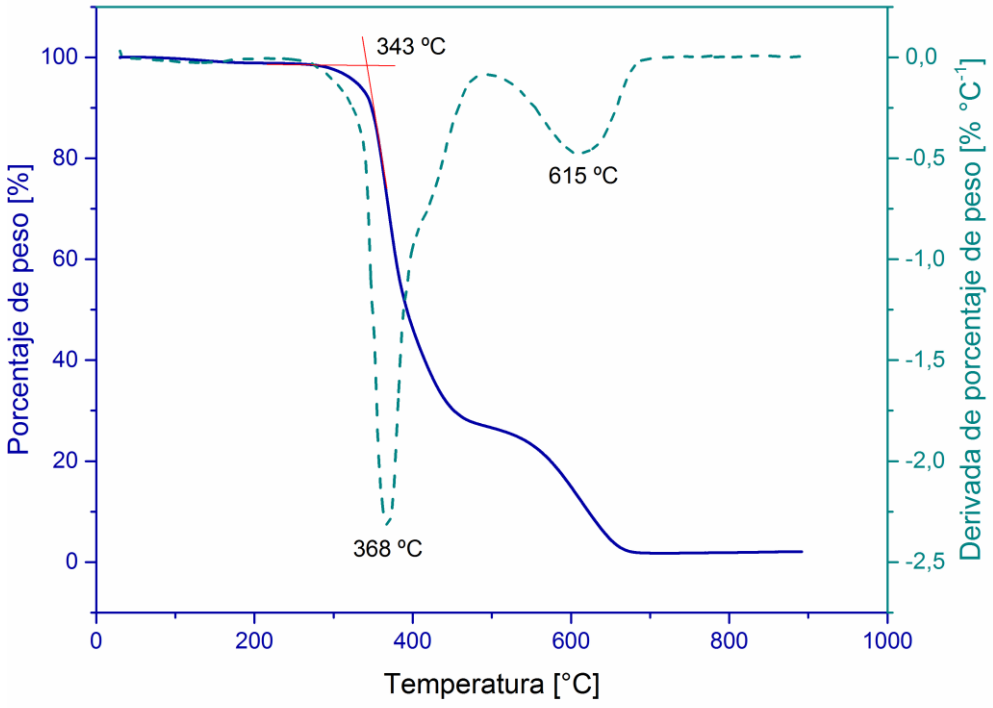

Figura F.3 Análisis TGA para EP-1,5 [Fuente propia].

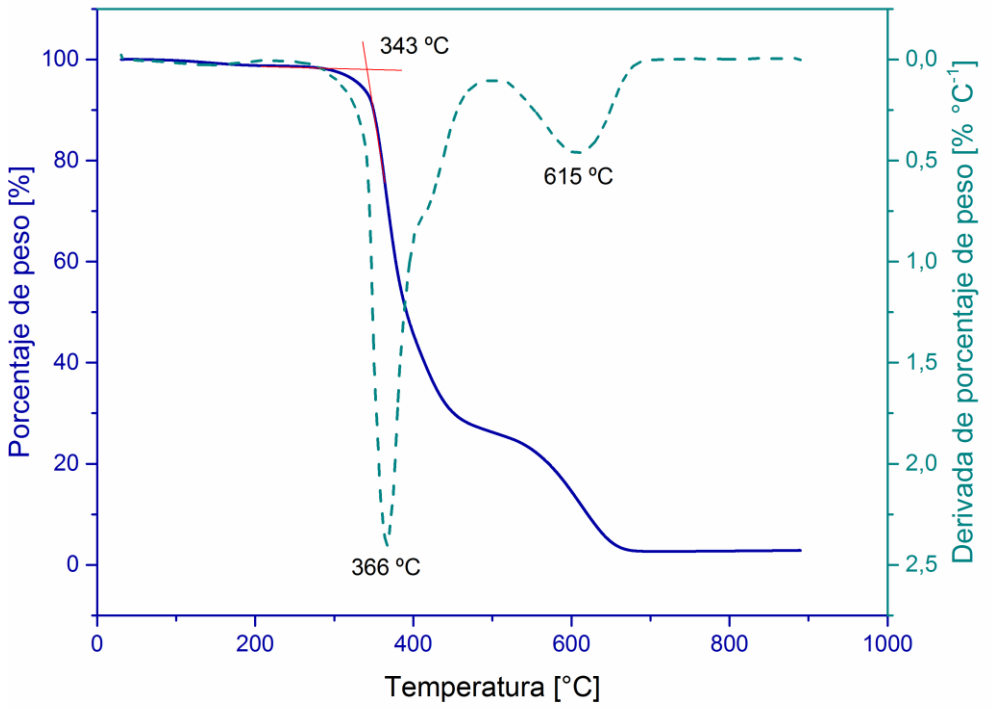

Figura F.4 Análisis TGA para EP-3,0 [Fuente propia].