



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

TESIS

FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE NANOREFUERZOS DE CARBONO 1D Y 2D Y SU EFECTO SOBRE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS EN UNA RESINA EPÓXICA.

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M. en C. Juventino López Barroso
D14073000

Director de tesis:
Dr. José Luis Rivera Armenta
Co-director de tesis:
Dra. Ana Laura Martínez Hernández

Altamira, Tamaulipas

Junio de 2018

Cd. Madero, Tamps; a 07 de Mayo de 2018.

OFICIO No.: U3.057/18
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.C. JUVENTINO LÓPEZ BARROSO
NO. DE CONTROL D14073000
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIA: DRA. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
VOCAL 1: DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
VOCAL 2: DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL 3: DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SUPLENTE: DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTORA DE TESIS: DRA. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE NANOREFUERZOS DE CARBONO 1D Y 2D Y SU EFECTO SOBRE PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS EN UNA RESINA EPÓXICA”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”®


DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta
JAMB 'UPG' jar



Agradezco a:

El creador por su **luz y amor**, me permitió llegar hasta este punto de mi vida acompañado de las maravillosas personas con las que he compartido.

Mis padres Juventino y María Estela quienes han sido un ejemplo de amor y tenacidad, gracias por llevarme de la mano en este viaje llamado vida.

Mis hermanas Pita y Cris por soportarme, muchas gracias hermanitas las quiero 1000 ♥☺.

Toñito por todas esas risas incontrolables, has sido un halo renovador y reconfortante.

Lupita, por tu presencia en esos momentos de desesperanza y tribulación, el apoyo desinteresado que me has regalado solo lo explica el amor que compartimos.

Mi abuelita la Sra. Imelda, tíos (Gera, Tin, Caro, Ar), primos y todos los que solo han tenido palabras de apoyo, gracias por sus mejores deseos.

El Dr. José Luis Rivera Armenta, gracias por ese salto de fe que manifestó conmigo, por su comprensión, paciencia y resiliencia ante las adversidades, no solo es un ejemplo profesional sino también de vida.

Los doctores Ana Laura y Carlos quienes solo su buen corazón está por encima de sus conocimientos, gracias por apoyarme y dirigirme en mi formación profesional. Gracias por el tiempo, dedicación y confianza que depositaron en mí durante esta aventura del doctorado.

La Dra. Perla E. García Casillas por su apoyo en la logística durante mi estancia de investigación en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Así como, por el tiempo dedicado durante el uso de los equipos de caracterización.

El Dr. Ivan Alziri por todos los cuestionamientos que me realizó durante su estancia posdoctoral, fueron un valioso incentivo a mi curiosidad.

A Cynthia Flores Hernández y su familia, no tengo palabras para describir todo lo que han hecho por mi durante estos dos últimos años, gracias por adoptarme e incluirme como uno más de su familia, como dijo Jesús no necesito invitación porque soy de la casa.

La familia Flores Trejo, en especial a Emmanuel por su tiempo en esas terapias de box todas las tardes.

La Familia Sapién Ibarra, gracias por cobijarme en Ciudad Juárez como uno más de su familia y hacer menos la añoranza del hogar con todas sus muestras de cariño.

Alberto Ríos quien se convirtió en un gran amigo y compañero de entrenamiento.

Mis amigos y compañeros de las diferentes instituciones como el ITO, el ITQ, el ITCM y la CRM. Eric, Miguel Ángel, Sócrates, José Carlos, Javier, Ana, Tere, Zoi, Mafer, China, David, Conchis, Cynthia, Lalo, Miguel, Lulú, Jorge, Sam, Claudia, Cristóbal, y Edgar quienes me han brindado su gran amistad.

Los doctores Mark Rümmelli y Alicja Bachmatiuk por la aceptación de mi estancia de investigación en el Centro de Materiales Poliméricos y Carbono de la Academia de Ciencias de Polonia (CMPW-PAN), gracias por su punto de vista y las facilidades que me otorgaron.

Pawel, Dom y Karolina por su amistad y apoyo durante mi estancia en Zabrze, Polonia.

Los miembros del jurado Dr. Tomás Lozano Ramírez, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y Dr. Ulises Páramo García por sus atinados comentarios para elevar la calidad del trabajo de tesis.

La M. C. María de Lourdes Tirado Palma del instituto de Neurobiología de la UNAM por su apoyo en la microscopia electrónica de transmisión.

La Dra. Genoveva Hernández Padrón del centro de física aplicada y tecnología avanzada (CFATA) de la UNAM por su asistencia en la espectroscopia Raman.

Los doctores Rurik Farías Mancilla y Abimael Jiménez Pérez por su apoyo en la espectroscopia Raman y pruebas eléctricas, durante mi estancia en la UACJ.

El Dr. Armando Almendarez Camarillo del Instituto Tecnológico de Celaya por las facilidades durante el uso del DMA.

La Dra. Marina Vega González del centro de Geociencias de la UNAM por su asistencia en la microscopia electrónica de barrido.

La red de materiales compuestos (MATCORED) por los apoyos de movilidad para realizar las estancias de investigación en la UACJ y en la Academia de Ciencias de Polonia.

El consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (435347) durante la realización de mi doctorado a través del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

Durante la realización de mi proyecto de doctorado recibí apoyo de un vasto número de personas. Quisiera mencionarlas a todas, sin embargo, es una labor compleja para la memoria. Así que les pido su comprensión si su nombre no está plasmado en estas líneas, ustedes saben lo agradecido que estoy por todo lo que me han apoyado.

RESUMEN

Los materiales compuestos de alto rendimiento han incrementado sorprendentemente su producción, como resultado de la demanda intensiva. Sin embargo, en el caso de los compuestos poliméricos, muchos desafíos aún no han sido resueltos. Por ejemplo, la necesidad de materiales inteligentes con alta resistencia mecánica, capaz de dar señales de daño interno antes de un evento catastrófico podría evitar la pérdida de muchas horas de vuelo en el caso de los aviones. Por lo tanto, una respuesta a estas dificultades han sido los compuestos multifuncionales, un ejemplo de ellos podrían ser los materiales que exhiben un alto rendimiento mecánico y una alta respuesta de conductividad eléctrica que podría controlarse. Actualmente, con el descubrimiento de alótopos de carbono como los nanotubos de carbono (NTC), o el grafeno recientemente, los compuestos multifuncionales se han beneficiado de estos materiales de propiedades excepcionales. Por ejemplo, la creación de mejores interfases como resultado de su tamaño, mientras que al mismo tiempo se produce un cambio en su naturaleza eléctrica, pasando de un material aislante a conductor. En este sentido, nos sentimos motivados para sintetizar nanocompuestos multidimensionales que implican no solo nanoestructuras en un compuesto, sino también mezclas de dos nanoestructuras diferentes que dan como resultado los denominados nanocompuestos multidimensión.

Primero, tanto los nanomateriales de carbono 1D como 2D se funcionalizaron y sintetizaron respectivamente. Para la funcionalización de los NTC, obtenidos de una marca comercial, se utilizó un método de dos pasos, que implica energía ultrasónica y de microondas en condiciones ácidas. Los refuerzos 2D se obtuvieron a través de la ruta química del grafeno. Brevemente, el grafito de alta orientación se oxidó a través del método modificado de Hummers y se exfolió por ondas ultrasónicas para obtener óxido de grafeno (OG), enseguida el OG se redujo químicamente mediante un agente amigable con el ambiente como lo es el ácido ascórbico. Los materiales 1D y 2D se caracterizaron por espectroscopias infrarrojas y Raman que revelaron diferencias estructurales con respecto a los grupos funcionales y la estructura gráfica presente, como resultado de la funcionalización (refuerzo 1D) y la síntesis (refuerzo 2D) de alótopos de carbono. La microscopía electrónica de transmisión (MET) completa la caracterización morfológica y

estructural de las nanoestructuras de carbono 1D y 2D después de los diferentes pasos de las modificaciones.

Los compuestos se sintetizaron con refuerzos de carbono 1D, 2D y sus mezclas. Con el afán de estudiar no solo la creación del efecto sinérgico mediante la adición de dos nanoestructuras simultáneamente en una resina epóxica, sino también en qué manera la presencia de grupos funcionales en las nanoestructuras de carbono impactó en las propiedades mecánicas, termo-mecánicas, eléctricas y térmicas de los compuestos basados en la resina epóxica. Por ejemplo, el nanocompuesto reforzado con la combinación que implica OG y nanotubos de carbono oxidados (ONTC) destacó en las dos pruebas mecánicas. Para la resistencia al impacto en la prueba Izod y el módulo de almacenamiento (E') en el análisis mecánico dinámico (DMA), los nanocompuestos adquirieron mejoras de 109% y 127%, respectivamente. La microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zona de fractura de los nanocompuestos muestra la transición del polímero frágil a uno tenaz, mediante la comparación de las superficies entre los nanocompuestos y la resina epóxica. Las imágenes de MET de los cortes ultradelgados de los nanocompuestos, auxiliaron en la dilucidación acerca de la formación de las nanoestructuras híbridas 3D en los nanocompuestos multidimensionales. Las espectroscopias infrarroja y Raman, revelaron la influencia de las nanoestructuras sobre las cadenas poliméricas al mostrar cambios en los espectros de los materiales. El análisis de dos puntas muestra el cambio de la naturaleza aislante de la resina epóxica en comparación del comportamiento semiconductor en el caso del nanocomposito donde se adicionaron en una alta concentración NTC y óxido de grafeno reducido (OGR). La conductividad térmica no mostró cambios significativos, pero contribuyó a evaluar la respuesta de los nanocompuestos cuando se agregaron nanoestructuras diferentes. Además, se utilizó el mapeo Raman para analizar la zona de fractura de nanocompuestos que evidencia cómo se distribuían las nanoestructuras en el polímero. En pocas palabras, los resultados de esta investigación mostraron el alto rendimiento de los nanocompuestos multidimensionales reforzados con nanoestructuras 1D y 2D. En consecuencia, se observó un efecto sinérgico como resultado de la creación de nanoestructuras híbridas 3D.

ABSTRACT

Composites of high performance are taking off in their production as a result of its intensive demand. However, in the case of polymeric composites, many challenges have unsolved yet. For example, the necessity of smart materials with high mechanical resistance, able to give signals of intern damage before a catastrophic event could avoid lost many flight hours in the case of planes. So, one answer to these difficulties have been the multifunctional composites, one example of them could be materials exhibiting both high mechanical performance and a high electrical conductivity response which could be monitored. Now with the discovery of carbon allotropes such as carbon nanotubes (CNT) or more recently the graphene, multifunctional composites have received profits from them. For instance, the creation of better interphases as a result of their size while at the same time a change in their electric nature, passing from an insulate to conductor material. In this regard, we were motivated to synthetized multidimension nanocomposites involving not only nanostructures in a composite but also blends of two different nanostructures resulting the called multidimension nanocomposites.

First, both 1D and 2D carbon nanomaterials were functionalized and synthesized respectively. For the functionalization of CNT which were obtained from a commercial brand, a two-step method was used, involving ultrasonic and microwaves energy in acid conditions. The 2D reinforcements were obtained through the chemical route of graphene. Briefly, high oriented graphite was oxidized by Hummers modified method and exfoliated by ultrasonic waves to obtain graphene oxide (GO), then the GO was reduced chemically by a green agent as ascorbic acid. 1D and 2D materials were characterized by infrared and Raman spectroscopies that revealed structural differences regarding on the functional groups and graphitic structure present, as a result of the functionalization (1D reinforcement) and the synthesis (2D reinforcement) of carbon allotropes. Transmission electron microscopy (TEM) completes the morphological and structural characterization of 1D and 2D carbon nanostructures after the different steps of modifications.

Composites were synthesized with carbon reinforcements 1D, 2D, and their blends. In order to study not only the creation of the synergetic effect by the addition of two nanostructures simultaneously on epoxy resin, but also how the presence of functional

groups in carbon nanostructures impacted on the final mechanical, thermo-mechanical, electrical, and thermal properties of the epoxy-based composites. For instance, the nanocomposite reinforced with the blend involving GO and oxidized carbon nanotubes (OCNT) highlighted on the two mechanical tests. For the impact resistance on the Izod test and the storage modulus (E') on the dynamic mechanical analysis (DMA) that nanocomposite acquired improvements of 109 % and 127 % respectively. Scanning electron microscopy (SEM) of fracture zone of nanocomposites shows the transition from brittle to toughness polymer comparing the surfaces between nanocomposites and epoxy resin. TEM of ultra-thin slides of nanocomposites help to elucidate how a 3D hybrid nanostructure is formed in multidimension nanocomposites. Infrared and Raman spectroscopies revealed the influence of nanostructures over the polymeric chains shown shifts in the spectra of materials. Two tips analysis show the change from insulator nature in epoxy to semiconductor behavior in the case of addition to epoxy CNT and reduced graphene oxide (RGO) in high amounts. Thermal conductivity did not show significant changes however contributed to evaluating the response of nanocomposites when different nanostructures were added. Moreover, Raman mapping was used to analyze the fracture zone of nanocomposites that evidenced how the nanostructures were distributed in the polymer. In a nutshell, the results of this research exhibited the high performance of multidimension nanocomposites reinforced with 1D and 2D nanostructures. Consequently, a synergetic effect was observed as a result of the creation of 3D hybrid nanostructures.

ÍNDICE

	pág.
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE	viii
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES.....	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	9
JUSTIFICACIÓN.	10
HIPÓTESIS.....	11
OBJETIVO GENERAL.....	11
1. MARCO TEÓRICO.....	12
1.1 MATERIALES COMPUESTOS.....	12
1.2 NANOCOMPOSITOS.....	14
1.3 MATRICES POLIMÉRICAS.....	15
1.3.1 RESINAS EPÓXICAS.....	17
1.3.2 CURADO DE LAS RESINAS EPÓXICAS.....	17
1.4 CARBONO.....	18
1.4.1 FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO	21
1.4.2 NANOTUBOS DE CARBONO.....	24
1.4.2.1 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NTC	26
1.4.3 GRAFENO.....	28
1.4.3.1 ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	31
2. METODOLOGÍA	34
2.1 PREPARACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO OXIDADOS (ONTC).....	34
2.2 PREPARACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG) Y EL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (OGR)	34
2.3 SÍNTESIS DE LOS NANOCOMPOSITOS.....	35
2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	37
2.5 METODOLOGÍA	39
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	41

2.5.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	41
2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
2.5.3 PRUEBAS DE IMPACTO IZOD DE LOS NANOCOMPOSITOS	42
2.5.4 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).....	43
2.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	44
2.5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	45
2.5.7 MAPEO RAMAN.....	46
2.5.8 PRUEBAS ELÉCTRICAS	47
2.5.9 ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.....	47
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES.....	49
3.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	49
3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	51
3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	54
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITOS	56
3.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	56
3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	58
3.2.3 PRUEBAS DE IMPACTO IZOD.....	60
3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO COMO HERRAMIENTA EN EL ANÁLISIS DE LA FRACTURA.	66
3.2.5 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.....	72
3.2.5.1 ANÁLISIS DEL ESTADO VÍTREO DE LOS NANOCOMPOSITOS MD	72
3.2.5.2 ANÁLISIS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS NANOCOMPOSITOS MD.	82
3.2.5.3 ANÁLISIS DEL ESTADO VÍTREO DE LOS NANOCOMPOSITOS ML.....	90
3.2.5.4 ANÁLISIS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS NANOCOMPOSITOS ML	91
3.2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	99
3.2.6 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	102
3.2.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	105
3.2.8 MAPEO RAMAN.....	109
4. CONCLUSIONES	113
Referencias bibliográficas	115
Anexos.....	132

Anexo 1. Interacciones y reticulación nanocompositos [adaptado de 47, 48, 145, 184, 202, 207]	132
Anexo 2. Propiedades viscoelásticas nanocompositos MD y nanocompositos ML	136
Anexo 3. Publicaciones y participación en congresos	144

Índice de figuras**pág.**

<i>Fig. 1-A Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de un composito multiescala, a) Zona de iniciación y b) Zona de propagación de la fractura, en ambas zonas se observan a los NTC como pequeños puentes entre las fibras de carbono [25]</i>	<i>4</i>
<i>Fig. 1-B a) Micrografía obtenida por MEB de un composito multiescala, se observa que las fibras están recubiertas de NTC, para formar un patrón conductivo en el material, b) Esquema de la formación del patrón conductivo [26].....</i>	<i>5</i>
<i>Fig. 1-1 Esquema representativo de un composito reforzado con fibras [64].....</i>	<i>12</i>
<i>Fig. 1-2 Grupo funcional Epoxi</i>	<i>17</i>
<i>Fig. 1-3 Interacción amina primaria con el grupo epoxi en la reacción de curado para formar una amina secundaria [81].</i>	<i>17</i>
<i>Fig. 1-4 Hibridación sp^3 del carbono (adaptada de [85,86]).....</i>	<i>19</i>
<i>Fig. 1-5 Hibridación sp^2 del carbono (adaptada de [85,86])</i>	<i>20</i>
<i>Fig. 1-6 Hibridación sp del carbono (adaptada de [85,86]).....</i>	<i>21</i>
<i>Fig. 1-7 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, a) aglomeración de NTCPS, b) NTCPM, obtenidos por método de descarga de arco [99].</i>	<i>25</i>
<i>Fig. 1-8 Vector quiral C, ángulo quiral θ, celda unitaria [92]</i>	<i>26</i>
<i>Fig. 1-9 Diagrama esquemático de la dispersión de a) NTCPM y b) NTCPM funcionalizados [103].</i>	<i>27</i>
<i>Fig. 1-10 Representación del grafeno (a), considerado como la estructura base de los alótropos del carbono como b) fullerenos, c) NTC, d) grafito [90].</i>	<i>28</i>
<i>Fig. 1-11 Preparación del OG y OGR a través del método de oxidación-exfoliación [116].....</i>	<i>31</i>
<i>Fig. 1-12 Estructuras enlace-líneas de las moléculas de a) Hidracina b) LAA, utilizados en la reducción del OGR [MolView v2.1.3].</i>	<i>33</i>
<i>Fig. 2-1 Diagrama representativo de las dos rutas de síntesis de los nanocompositos (adaptado de [148]).....</i>	<i>38</i>

<i>Fig. 2-2 Metodología desarrollada durante la investigación.</i>	40
<i>Fig. 2-3 Señales generadas por la interacción del haz de electrones sobre la muestra [131].</i>	45
<i>Fig. 2-4 Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de fractura de a) resina epóxica b) nanocomposito de resina epóxica y OGR. Las flechas en la esquina inferior derecha, indican el sentido de propagación de la fractura [128].</i>	46
<i>Fig. 3-1 Espectros de infrarrojo de los nanomateriales de carbono a) NTC; b) ONTC; c) GRA; d) OG; e) OGR</i>	50
<i>Fig. 3-2 Espectros Raman de los nanomateriales de carbono en orden descendente NTC, ONTC, OG y OGR.</i>	52
<i>Fig. 3-3 Micrografías obtenidas por MET de a) NTC; b) ONTC; c) OG; d) OGR.</i>	55
<i>Fig. 3-4 Espectros infrarrojos de los nanocompositos multidimensión a) resina epóxica MD; b) NTC 0.1 % peso MD; c) ONTC 0.1 % peso MD; d) OG 0.1% peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; g) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD.</i>	57
<i>Fig. 3-5 Espectros Raman de los nanocompositos multidimensión a) resina epóxica MD; b) NTC 0.1 % peso MD; c) ONTC 0.1 % peso MD; d) OG 0.1% peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; g) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD</i>	59
<i>Fig. 3-6 Valores de la resistencia al impacto de los nanocompositos MD</i>	62
<i>Fig. 3-7 Valores de la resistencia al impacto de los nanocompositos ML</i>	65
<i>Fig. 3-8 Micrografías obtenidas por MEB de a) resina epóxica MD; b) OGR 0.5 % peso MD; c) NTC 0.1 % peso MD; d) ONTC 0.1 % peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) OG % peso MD; g) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; h) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD.</i>	67
<i>Fig. 3-9 Micrografías obtenidas por MEB de a) resina epóxica ML; b) OGR 0.5 % peso ML; c) NTC 0.1 % peso ML; d) ONTC 0.1 % peso ML; e) OGR 0.1 % peso ML; f) OG % peso ML; g) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML; h) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso ML</i>	70
<i>Fig. 3-10 Termograma DMA de Módulo de almacenamiento contra temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD</i>	72
<i>Fig. 3-11 Termograma DMA de Módulo de almacenamiento contra temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD con 0.1- 0.1 % y 0.1-0.5 % peso de refuerzo 1D y 2D respectivamente</i>	77
<i>Fig. 3-12 Módulo de almacenamiento y densidad de entrecruzamiento la resina epóxica MD y los nanocompositos MD</i>	80
<i>Fig. 3-13 Termograma DMA Tan δ vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD reforzados con materiales 1D y 2D y sus combinaciones.</i>	83

<i>Fig. 3-14 Termograma DMA $Tan \delta$ vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD con 0.1- 0.1 % y 0.1-0.5 % peso de refuerzo 1D y 2D respectivamente.</i>	86
<i>Fig. 3-15 Temperatura de transición vítrea final ($T_{g\infty}$) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD</i>	88
<i>Fig. 3-16 Temperatura de transición vítrea parcial (T_{gp}) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD</i>	89
<i>Fig. 3-17 Termograma DMA Módulo de almacenamiento vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD</i>	90
<i>Fig. 3-18 Termograma DMA, $Tan \delta$ vs temperatura de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML reforzados con materiales 1D y 2D y sus combinaciones</i>	91
<i>Fig. 3-19 Módulo de almacenamiento y densidad de entrecruzamiento la resina epóxica ML y los nanocompositos ML</i>	95
<i>Fig. 3-20 Temperatura de transición vítrea final ($T_{g\infty}$) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML</i>	97
<i>Fig. 3-21 Temperatura de transición vítrea parcial (T_{gp}) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML</i>	98
<i>Fig. 3-22 Micrografías obtenidas por MET de los nanocompositos multidimensión reforzados con a) ONTC 0.1% peso MD; b) OGR 0.1 % peso MD; c) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD; d) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; e-f) NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.</i>	100
<i>Fig. 3-23 Diagrama esquemático de la interconexión entre nanomateriales de carbono en los nanocompositos.</i>	101
<i>Fig. 3-24 Curvas corriente-voltaje de a) Resina epóxica MD y b) NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.</i>	102
<i>Fig. 3-25 Conductividad eléctrica nanocompositos multidimensión</i>	104
<i>Fig. 3-26 Conductividad eléctrica nanocompositos multicapa</i>	105
<i>Fig. 3-27 Conductividad térmica de nanocompositos multidimensión</i>	107
<i>Fig. 3-28 Conductividad térmica de los nanocompositos multicapa</i>	108
<i>Fig. 3-29 a) Microscopia óptica de la superficie de fractura de la resina epóxica MD b) Mapeo Raman de la superficie de fractura de la resina epóxica MD c) Espectro Raman de la resina epóxica MD d) Imagen tridimensional de la resina epóxica MD</i>	110
<i>Fig. 3-30 a) Microscopia óptica de la superficie de fractura de NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD b) Mapeo Raman de NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD c) Espectro Raman NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD d) Imagen tridimensional NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.</i>	111

Índice de Tablas

Tabla 1-A Nanocompositos multidimensión que han sido preparados anteriormente	7
Tabla 1-1 Clasificación de los alótopos de carbono [87].....	21
Tabla 1-2 Clasificación dimensional alótopos del carbono [76].....	23
Tabla 1-3 Propiedades de los NTC	24
Tabla 1-4 Propiedades del grafeno.....	29
Tabla 2-1 Condiciones de síntesis de los nanocompositos.....	36
Tabla 2-2 Matriz de experimentos utilizada para el desarrollo del proyecto	38
Tabla 3-1 Señales Raman características de los anillos aromáticos de los nanocompositos MD.	60
Tabla 3-2 Parámetros obtenidos en el DMA de los nanocompositos multidimensión.....	74
Tabla 3-3 Parámetros obtenidos en el DMA de los nanocompositos multicapa.	92

Índice de ecuaciones

	Pág.
Ecuación 1-1. Vector quiral.	25
Ecuación 2-2 Relación de pesos equivalentes.....	35
Ecuación 2-2 Resistividad eléctrica.	47
Ecuación 2-3 Conductividad eléctrica.....	47
Ecuación 2-4 Difusividad térmica.....	47
Ecuación 3-1 Densidad de entrecruzamiento.	78

INTRODUCCIÓN

La época actual se considera como la era de los polímeros, debido a su importancia en la vida cotidiana, así como a la gran atención científica y tecnológica centrada en el desarrollo de estos materiales. Solo basta mirar los materiales compuestos o composites basados en materiales poliméricos utilizados en la industria aeronáutica para notar la importancia adquirida en distintos ámbitos tecnológicos.

Los composites son una mezcla de materiales, donde existe una parte continua llamada matriz y una parte discontinua o refuerzo (inclusive más de uno). Una parte de las propiedades de un composito se manifiestan como promedio de las propiedades de sus constituyentes y otras son de origen sinérgico. Es decir, inicialmente no estaban presentes en los constituyentes, originándose de la combinación de los materiales utilizados.

La selección correcta del tipo de matriz es vital, debido a que se encarga de aglutinar y proteger a los refuerzos. Asimismo, es importante considerar las interfases que surjan entre matriz y refuerzos, responsables de las propiedades que adquiere el material final. Una de las matrices poliméricas con mayor éxito ha sido la resina epóxica, que desde los años 60's junto con materiales de carbono en forma de fibras, han sido utilizados ampliamente para aplicaciones en la industria aeronáutica.

El desarrollo de la ciencia y tecnología en la escala nanométrica, ha tenido un gran impacto sobre los composites tradicionales, el resultado han sido los nanocomposites. Un nanocomposito, combina materiales en distintas escalas de tamaño, sin que necesariamente el producto final se encuentre en tamaño nanométrico [1]. Los nanomateriales utilizados como refuerzos en la síntesis de nanocomposites son muy diversos: partículas metálicas, óxidos metálicos [2, 3], óxidos no metálicos [4, 5], etc. Sin embargo, de manera similar a sus predecesoras las fibras de carbono destacan los alótropos del carbono, principalmente los nanotubos (NTC) y el grafeno, como refuerzos unidimensionales (1D) y bidimensional (2D) respectivamente. Estos materiales tienen un arreglo atómico basado en una hibridación sp^2 , pero con diferencias estructurales notables. En el caso de los NTC, su estructura es similar a un cilindro hueco, a diferencia del grafeno, que tiene la forma de una hoja con un espesor atómico. Las mejoras obtenidas a través de los refuerzos nanométricos en los nanocomposites son notables, individualmente la inclusión de los NTC y el grafeno,

ha reflejado incrementos en los valores de propiedades como el módulo de almacenamiento o la resistencia a la tracción.

Por otro lado, se han realizado estudios [6, 7], donde la combinación de refuerzos nanométricos como los NTC y el grafeno en una matriz polimérica, origina un efecto sinérgico entre estos materiales, con mejoras en las interacciones a nivel interfase polímero-refuerzos. El estudio de estos materiales se encuentra en sus inicios, por lo que la investigación de estos materiales brinda un extenso campo de trabajo, por esta razón se propone el desarrollo y estudio de un nanocomposito multidimensión, a partir de una resina epóxica con la combinación de refuerzos 1D y 2D, sin modificar y químicamente modificados.

ANTECEDENTES.

La creación de composites poliméricos de alto desempeño, se ha convertido en un reto para los investigadores, quienes se han tomado la tarea de desarrollar materiales multifuncionales que satisfagan las necesidades actuales. Por ejemplo, para optimizar el rango de propiedades en un material polimérico existente, se ha reportado el uso de dos refuerzos nanométricos en una matriz polimérica, lo que demuestra la importancia de la inclusión de la nanotecnología en la generación de composites avanzados [6, 7].

Históricamente, las primeras fibras de carbono utilizadas en la síntesis de composites con resinas epóxica han obtenido particular atención debido a las propiedades mecánicas obtenidas [8, 9]. En la actualidad con el desarrollo de la nanotecnología el campo de los composites ha sido influenciado notablemente, por ejemplo, después del descubrimiento de los NTC [10], el grupo “Toyota Central Research” reportó la síntesis de un material basado en nanoarcillas, a partir de esta investigación comenzó el estudio de los nanocomposites [11]. Ulteriormente, el uso de NTC fue reportado por primera vez por Ajayan y col. [12], cuando alineó los nanotubos en una matriz polimérica. Años más tarde se reportó la síntesis de un nanocomposito basado en una resina epóxica con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) dispersados mediante ultrasonido [13]. Los resultados obtenidos fueron un aumento en el módulo de Young del 20% en esfuerzos de tensión y para esfuerzos de compresión de 45%. La diferencia en estos porcentajes radica en que bajo tensión las paredes de los nanotubos se deslizan y en compresión todas las paredes actúan como sustento mecánico de la matriz.

Una baja compatibilidad entre los refuerzos y la matriz se traduce en propiedades mecánicas deficientes, una forma de solucionar este problema es la funcionalización química. Inicialmente los tratamientos químicos se llevaban a cabo con la finalidad de remover impurezas, sin embargo, la formación de grupos funcionales en los NTC mejoró la afinidad con las matrices reflejándose en una mejor interfase [14]. Con la mejora sustancial obtenida a través de la modificación química de la superficie de los NTC, estudios posteriores se realizaron con la finalidad de formar enlaces químicos entre los NTC y la matriz en los nanocomposites [15, 16].

Por otro lado, con el aislamiento del grafeno [17], se sumó un alótropo del carbono con espesor molecular y características sorprendentes a los ya conocidos. Este material ha demostrado resultados sustanciales en la mejora de propiedades como: la conductividad eléctrica en un umbral muy bajo de percolación [18]; incrementos en el valor del módulo de Young [19] y baja permeabilidad de moléculas de gas [20, 21] cuando se utiliza como refuerzo en los materiales poliméricos. Además, sus derivados como el óxido de grafeno (OG) y el óxido de grafeno reducido (OGR), debido a la riqueza de funciones oxigenadas que presentan, mejoran la compatibilidad y favorecen a una dispersión homogénea dentro de las matrices poliméricas [22].

La inclusión de materiales nano y micrométricos simultáneamente en una matriz, resulta en un compuesto multiescala [23]. Básicamente en estos composites, mediante la adición de refuerzos como los NTC o el OG, se obtiene un efecto sinérgico, originado al incrementarse drásticamente el área disponible para la interfase entre la matriz y los refuerzos, razón principal por la que el compuesto adquiere nuevas y mejores propiedades [24]. Godara y col. [25], reportaron el efecto sinérgico, al observar un incremento en la capacidad de absorción de energía de un compuesto multiescala, sintetizado a partir de NTC y fibras de carbono embebidas en una resina epóxica como matriz polimérica. Este incremento se atribuye al mecanismo extensivo de pequeños puentes formados entre las fibras y los NTC, reflejado en la capacidad de disminuir el inicio y la propagación de fracturas en un compuesto (Figura 1-A).

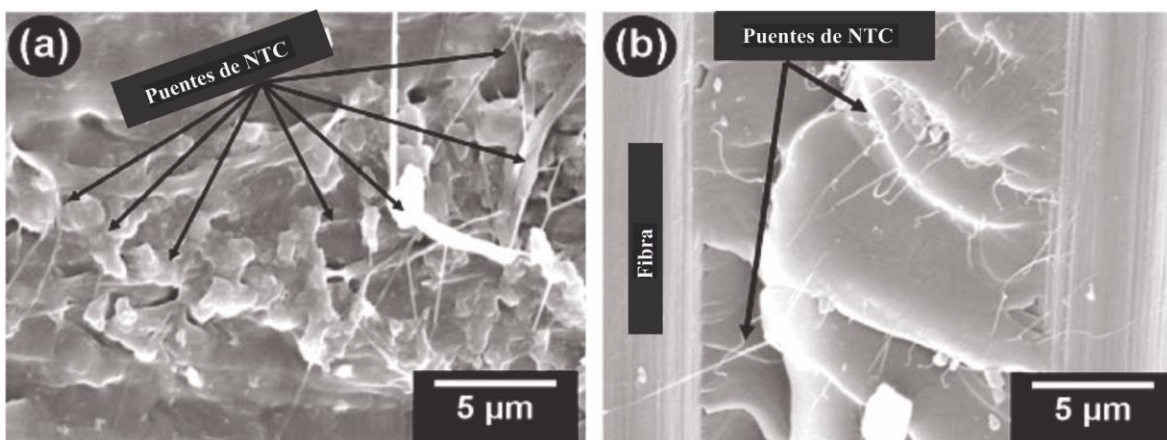


Fig. 1-A Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) de un compuesto multiescala, a) Zona de iniciación y b) Zona de propagación de la fractura, en ambas zonas se observan a los NTC como pequeños puentes entre las fibras de carbono [25].

La sinergia obtenida al combinar materiales en diferentes escalas de tamaño se ha aplicado en el monitoreo de la integridad estructural de los composites. La formación de patrones de conducción eléctrica entre los NTC y las fibras (Figura 1-B) permite el monitoreo de parámetros como la resistencia eléctrica en el material al mismo tiempo que es sometido a una carga, esta información se relaciona con la respuesta de las interfases en un área específica del composite [26]. Sin embargo, en un composite multiescala las mejoras de una matriz requieren del 30 % o hasta 50 % de refuerzo respecto del volumen del composite, para producir cambios significativos [27]. Adicionalmente, el uso de materiales como fibras o microfibras de carbono presenta volúmenes vacíos en las interfases generadas, puntos donde se inicia o favorece la propagación de fracturas o una pobre conductividad eléctrica en el composite [28].

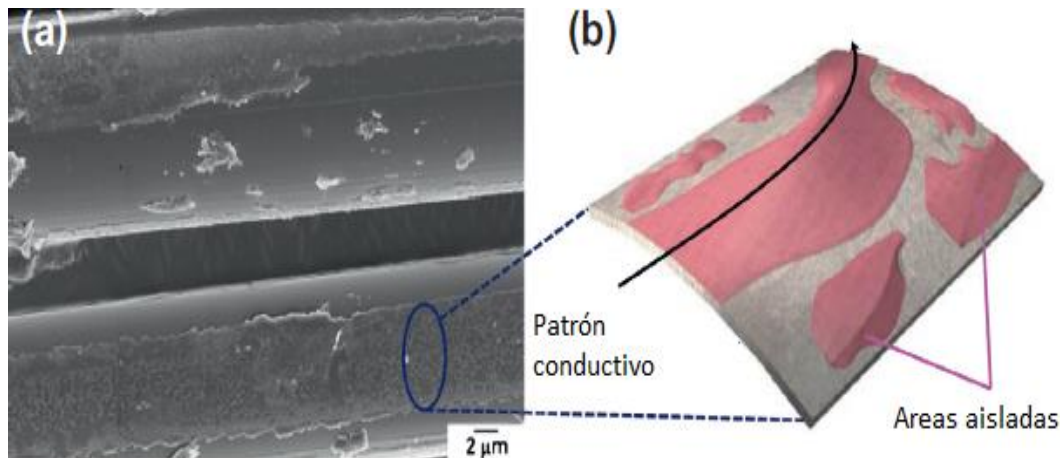


Fig. 1-B a) Micrografía obtenida por MEB de un composite multiescala, se observa que las fibras están recubiertas de NTC, para formar un patrón conductivo en el material, b) Esquema de la formación del patrón conductivo [26].

De manera análoga a los composites multiescala, la combinación de refuerzos nanométricos podría resultar en un efecto sinérgico, este efecto se reportó cuando nano plaquetas de grafito (GoNPT) y NTC se adicionaron en una matriz epóxica [29]. Los resultados indican la interconexión de los nanomateriales en forma de una red de NTC distribuida sobre la superficie de las GoNPT. Ahora bien, si se considera la clasificación realizada por Soldano y col. [30], basada en el tamaño del nanomaterial, los alótropos del carbono como los NTC y el grafeno junto con sus derivados (OG y OGR) estarían dentro de la clasificación 1D y 2D respectivamente. Así al agregar más de un refuerzo en la escala

nanométrica el resultado son los nanocompositos multidimensión. Recientemente emergió una tendencia hacia el estudio de los nanocompositos multidimensión, una parte de estos se enfocan en el desarrollo de polímeros conductores [31] y algunos otros en la mejora de las propiedades mecánicas [19]. En la Tabla 1-A, se muestran algunos de los trabajos recientes realizados acerca de los nanocompositos multidimensión. Los porcentajes mostrados corresponden a los cambios de los materiales multidimensión con respecto al polímero sin ningún tipo de refuerzo.

Tabla 1-A Nanocompositos multidimensión que han sido preparados anteriormente

REFUERZO 1D-2D	% REFUERZO	MATRIZ	MÓDULO DE ELASTICIDAD	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN	MÉTODO DE DISPERSIÓN	λ	ρ/σ	REF.
NTCPM-FLG	0.4:0.2 % peso	PVA	30.1%	~	Ultrasonido	~	~	[32]
NTCPM-GNPT	9:1 con 0.5 % peso	Epóxica	77 %	17 %	Molino de bolas	~	~	[7]
NTCPM-GNPTs	1:1 con 5 % peso	Epóxica	~	~	Ultrasonido	~	$(\rho) 10^2 \Omega \cdot m$	[33]
NTCPM-GoNPT	1:1 con 5 % peso	Epóxica	~	~	Ultrasonido/ surfactante	+380 %	$(\sigma) 10^{-2} S \cdot m$	[29]
NTCPM-GN	1:1 con 1 % peso	Epóxica	120 %	~	Ultrasonido	~	~	[34]
NTCPM-OG	0.36:50 % peso	Epóxica	~	~	Proceso de humectación	+140 %	~	[35]
ATP-OG	0.1: 2 % peso	Epóxica	34 %	16 %	Ultrasonido	~	~	[6]
NTCPM-GNPT	0.1:0.9 con 1 % peso	Epóxica	27 %	35%	Ultrasonido	+147 %	~	[36]
NTCPM-CB	4:1 con 15 % peso	PP	~	~	Mezclado en fundido	~	$(\rho) 10^{-2} \Omega \cdot m$	[37]
NTCPM -GNPT	0.5 % peso del híbrido	Epóxica	40 %	36 %	Molino de bolas	~	~	[38]
NTCPM –GNPT	8:2 con 0.8 % peso	Epóxica	~	~	Ultrasonido -agitación magnética	~	$(\sigma) 10^{-6} S \cdot m$	[39]
NTCPM-OGR	7:3 con 1 % peso	PU	50 %	~	Solvente- vaciado	~	~	[40]

NTCPM-GNPT	1:1 con 5 % peso	Epóxica	55 %	55%	Molino de bolas	~	~	[41]
NTCPM-GNPT	3:1 con 2 % peso	Epóxica	~	~	Ultrasonido	~	(σ) 10^{-7} S•m	[42]
NTCPM-ND	1:1 con 4 % peso	Epóxica	84 %	70 %	Ultrasonido	~	~	[43]
NTCPM-NHB	1:1 con 0.2 %	Epóxica	5.2 %	5.6	Ultrasonido-agitación	~	~	[44]
NTCPM-GNP	0.1:0.4 con 0.8 % vol.	Epóxica	17 %	~	Ultrasonido	~	(σ) 10^{-2} S•m	[45]
NTCPM-OG	1:5 con 0.24 % peso	Epóxica	12.9 %	6.9 %	Ultrasonido	~	~	[46]
NTCPM-OGR	2:1 con 3 % peso	SBR	203 %	~	En solución	+96 %	~	[47]
NTCPM-OG	1.1 % peso	PI	94 %	118 %	Ultrasonido	~	(σ) 10^{-5} S•m	[48]
NTCPM-OG	0.5-0.1 phr	Epóxica	Incrementos de un 27 % para la T_g y para el coeficiente de desgaste específico un descenso del 40 %			Mezclado mecánico/Ultrasonido		[49]

Poli vinil alcohol PVA; polipropileno PP; SBR estireno-butadieno; PU poliuretano; PI poliimida; nanotubos de carbono de pared múltiple NTCPM; grafeno multicapa FLG; nanoplaquetas de grafeno GNPT; negro de carbono CB; óxido de grafeno OG; óxido de grafeno reducido OGR; grafeno GN; atapulgita ATP; nanoplaquetas de grafito GoNPT; nanodiamantes ND; nano-hojas de Boro NHB; conductividad eléctrica σ ; resistividad eléctrica. ρ ; conductividad térmica. λ ; phr siglas del inglés “per hundred of resin”

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El uso de refuerzos como los NTC y el grafeno, junto con sus derivados, como el OG o el OGR, abren la posibilidad al desarrollo de nanocompositos con propiedades mecánicas mejores a las convencionales, como la resistencia a la tracción, resistencia al desgaste, rigidez entre otras [50, 51]. A pesar de ello, debido a su estructura basada en la hibridación sp^2 y la presencia de las fuerzas de Van der Waals en estos alótopos del carbono [38, 52], se originan aglomeraciones y en consecuencia problemas de dispersión. Es importante recalcar que la dispersión en los nanocompositos, involucra tanto la distribución uniforme del refuerzo dentro de la matriz, como la separación de los aglomerados en los que se encuentran regularmente estos materiales [53]. Básicamente con una dispersión homogénea la interacción en la interfase polímero-refuerzo mejora, debido a que la transferencia de esfuerzos desde la matriz hacia los refuerzos se incrementa y con ello las propiedades mecánicas del producto final [54].

La energía de ultrasonido se ha utilizado para solucionar el problema de las aglomeraciones y distribución de los refuerzos en la matriz de un composito. Aunque, cuando el tiempo de exposición a las ondas ultrasónicas es excesivo, existe daño en los refuerzos, ocasionado por las temperaturas y presiones alcanzadas [52]. En otro aspecto, la dispersión de los refuerzos a través de ondas ultrasónicas se ha beneficiado mediante la funcionalización química [55], a través del carácter hidrófilico de los grupos funcionales generados en la superficie de los NTC y el grafeno. La funcionalización química no solo mejora la dispersión de los refuerzos en la matriz, sino también las interfases generadas al crearse grupos funcionales afines a las matrices poliméricas de elección [56], además existe una purificación de los materiales de los residuos de catalizadores utilizados en la síntesis, como es en el caso de la oxidación química para los NTC [14]. Sin embargo, la funcionalización en exceso ocasiona una reducción en las propiedades de los nanorefuerzos de carbono, originado por el cambio en la hibridación sp^2 a una hibridación sp^3 , que refleja la introducción de defectos en las paredes de estos materiales [57]. Además de la disminución en el carácter gráfitico de las paredes de los nanomateriales, la relación de aspecto disminuiría y con ella las propiedades que ostentan los nanomateriales [53].

JUSTIFICACIÓN.

Las propiedades de los nanocompositos poliméricos dependen de factores como: la compatibilidad en la naturaleza de la matriz y los nanorefuerzos; la dispersión obtenida de los refuerzos; así como también de las interfases generadas. En el caso de las resinas epóxicas están disponibles como líquidos de baja viscosidad, así que los materiales utilizados como refuerzos son depositados directamente en la matriz para dispersarlos. Así es posible formar un pre-polímero previamente al proceso de curado, con la posibilidad de moldearse de acuerdo a las necesidades en las aplicaciones que lo requieran.

Por otro lado, los materiales de tamaño nanométrico utilizados como refuerzos en el caso de los NTC, el GO y el OGR, cuentan con una gran área superficial [53]. Este factor influye positivamente en las propiedades finales de los compositos si los refuerzos son dispersados adecuadamente, debido a que el área superficial actúa como la interfase en la transferencia de esfuerzos [58]. Si una partícula decrece en tamaño, una gran proporción de sus átomos se encuentra en su superficie, en comparación de los que están al interior de sus vecindades, por ejemplo, una partícula de aproximadamente 10 nm tendría un 20 % de sus átomos expuestos, a diferencia de una de 3 nm que tendría el 50 % de sus átomos disponibles para interactuar con el exterior [59].

La purificación de los NTC y la funcionalización química de los NTC, el OG y el OGR, resultan en la adquisición de grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos e incluso anillos epóxica [60], estos grupos alteran la naturaleza hidrofóbica de los materiales de carbono hacia una naturaleza hidrófila y facilitan la dispersión en solventes orgánicos o si se realiza directamente en el polímero, como en el caso de las resinas epóxicas. Además, los efectos de la funcionalización química combinados con los de un método de dispersión como las ondas de ultrasonido, mejoran la distribución del refuerzo en la matriz. Adicionalmente, con los grupos funcionales presentes existe la posibilidad de generar una interacción química entre el polímero y los nanorefuerzos, de manera que las interfases creadas transmitan una mayor carga desde la matriz a los refuerzos en el caso de los materiales sometidos a esfuerzos mecánicos.

Al utilizar materiales de refuerzo en tamaño nanométrico en distintas dimensiones, como 1D (los NTC) y 2D (el OG y el OGR), se abre la posibilidad de cambiar un polímero de naturaleza aislante a un polímero conductor, con bajas cantidades de refuerzo [61], o de

manera análoga incrementar la tolerancia a esfuerzos mecánicos, al evitarse la formación de volúmenes vacíos en las interfases matriz-refuerzo generadas [62]. La sinergia como resultado de la interacción entre los materiales de diferentes dimensiones, la mejora de las interfases mediante la funcionalización y la etapa de desarrollo en la que se encuentra el campo de composites multidimensión ofrece un amplio campo de estudio. Por estas razones se propone el estudio del efecto de la incorporación de refuerzos de carbono en una y dos dimensiones en una matriz de resina epóxica.

HIPÓTESIS.

La sinergia debida al área superficial y a la estabilización de la dispersión entre los refuerzos de carbono 1D y 2D en una matriz de resina epóxica, generará un nanocomposito multidimensión con propiedades termo-mecánicas incrementadas, en comparación con los composites reforzados con una sola nanoestructura.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar las propiedades termo-mecánicas de nanocompositos poliméricos multidimensión, desarrollados a partir de una matriz de resina epóxica y nanorefuerzos de carbono en una y dos dimensiones.

1. MARCO TEÓRICO.

1.1 MATERIALES COMPUESTOS.

El concepto de material compuesto o composito, concepto que en la actualidad nos hace pensar en materiales de última generación, es tan antiguo como los bloques de adobe realizados a partir de barro y paja utilizados en las primeras civilizaciones.

Un composito se obtiene de la combinación de dos o más materiales diferentes en función, forma o composición, con el fin de obtener un material con propiedades mejores a los materiales predecesores por separado [63]. En este material destacan una o más propiedades características aportadas por las fases constituyentes, de tal forma que del conjunto resulte la mejor combinación posible. En la actualidad con el desarrollo de nuevos compositos y la demanda de grandes prestaciones por parte de ellos, el éxito que pueda obtener un material de este tipo, reside en la correcta selección del sistema matriz-refuerzo.

En un composito es posible identificar dos fases; una continua, constituida por la matriz y otra discontinua, denominada refuerzo. La región donde la matriz y el refuerzo están unidas química o mecánicamente se llama interfase [64] y es posible observarlas a través de medios físicos (Figura 1-1). Las propiedades del nuevo material dependen directamente del tipo y características de las interfases que se generen en el nuevo material.

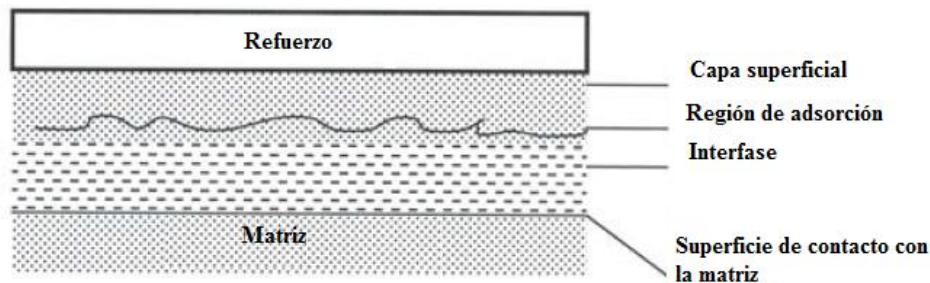


Fig. 1-1 Esquema representativo de un composito reforzado con fibras [64]

Una matriz en un composito tiene generalmente las siguientes funciones [65, 66]:

- Transferir la carga desde la matriz hacia los refuerzos.
- Mantener los refuerzos en un lugar de la estructura del material.

- Proporcionar cohesión a los refuerzos.
- Resguardar a los refuerzos de condiciones externas adversas como: humedad, ataques químicos, etc.

Existen distintos criterios de clasificación de los compositos, sin embargo, uno de ellos, simple pero atinado es según el tipo de matriz utilizada, esta clasificación permite separar a estos materiales en tres grupos [67, 68]:

- Metálicos. Cubren gran parte las necesidades automotrices y aeroespaciales debido a las altas temperaturas en las que se utilizan (Pt, Al, Cu, Co, Au, Fe) [69].
- Cerámicos. Estos materiales funcionan a altas temperaturas, con un peso menor al de los metales, por ejemplo, el óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2) y algunos otros sistemas multifase [70].
- Poliméricos. Son cadenas de unidades repetitivas basadas en H y C, de alto peso molecular y relativa facilidad en el procesamiento en grandes volúmenes, ventaja que permite utilizarlos en un amplio rango de aplicaciones [68].

Otra clasificación de los compositos es de acuerdo a la forma del refuerzo, Wang y col. [71] propone una clasificación de acuerdo a la fase dispersa en la matriz, esta clasificación puede resumirse en tres grandes grupos:

Reforzado con fibras: Las fibras (materiales con una alta relación de aspecto longitud/diámetro o L/D) utilizadas como refuerzo de compositos han sido de distintos tipos, sin embargo, en la actualidad unas de las más utilizadas son las fibras de vidrio, carbono y Kevlar [72], como resultado de sus excepcionales propiedades mecánicas y que pueden modificar las propiedades finales de los compositos de acuerdo a las necesidades planteadas [64].

Reforzado con láminas: Son aquellos que utilizan recubrimientos delgados, revestimientos metálicos, bimetálicos o láminas de algún material que aportan resistencia al desgaste o la abrasión, una mejor apariencia o características térmicas importantes [73]. Generalmente están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión o mejorar la resistencia mecánica sin un incremento en el peso del material.

Reforzado con partículas: son los materiales que utilizan partículas micrométricas, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas o de algún otro interés de la matriz, un ejemplo de estos materiales es el negro de humo en el caucho vulcanizado, el

cual se agrega para mejorar propiedades como la rigidez, dureza, resistencia al desgaste y calor. Sin embargo, las partículas que se agregan en ocasiones son con la finalidad de proporcionar propiedades específicas en los composites, por ejemplo, materiales con propiedades foto-catalíticas [74].

Otro tipo de composites que destaca debido a sus propiedades y que son utilizados en aplicaciones estructurales principalmente son los composites laminados o en capas. Estos composites están compuestos por delgadas capas de polímero impregnado en las fibras utilizadas como refuerzos. Estas capas son apiladas una a una hasta adquirir las propiedades mecánicas adecuadas al mismo tiempo que se forman los elementos estructurales deseados por ejemplo en forma de barras o platos. En estos composites la orientación y secuencia de apilamiento de las capas es determinante para alcanzar la resistencia y rigidez deseadas en aplicaciones específicas [75]. Por lo que, en este caso de estudio, se evaluó el efecto de la adición de dos nanomateriales de dimensión diferente. Estos nanorefuerzos están en un arreglo al azar, sin embargo, las interfases generadas tanto entre capas como al interior de ellas, modifico las propiedades finales de los nanocomposites como se observó en las distintas técnicas de caracterización.

1.2 NANOCOMPOSITOS.

La tendencia en la investigación hacia los materiales nanométricos abrió el paso a una nueva gama de composites. Para considerar un material como nanométrico, al menos una de sus dimensiones debe estar en un tamaño menor a 100 nm [76]. Por ejemplo, en los NTC generalmente el diámetro se encuentra por debajo de los 100 nm, sin embargo, la longitud es de micrómetros. A los composites que tienen como refuerzos materiales nanométricos, se les ha llamado nanocomposites, a pesar de que el nombre evoca a un producto en la escala nano, no es necesario que el producto final se encuentre completamente en la escala nanométrica [64].

Específicamente los nanocomposites poliméricos, representan una nueva alternativa con gran significado comercial a los polímeros convencionales. La incorporación de nanomateriales como los NTC o el grafeno en una matriz polimérica, produce mejoras significativas en el funcionamiento de estas matrices, incluso con cantidades bajas de refuerzo (<5% peso) [62, 77]. La superioridad de los refuerzos nanométricos sobre los

refuerzos convencionales yace en que la modificación de una matriz a escala nano genera mejoras mecánicas simultáneas, como sucede en el caso del módulo de Young, la resistencia a la tracción y el porcentaje de la deformación, condicionadas solo por la dispersión adecuada del refuerzo [64], es decir, un aspecto fundamental es la selección del método de dispersión en la síntesis del nanocomposito.

La síntesis de los nanocompositos poliméricos se realiza principalmente a través de métodos como [78]:

- 1) Polimerización en solución: el refuerzo se dispersa en un solvente y se mezcla con el polímero, mediante agitación u ondas ultrasónicas el refuerzo se dispersa, el solvente es precipitado o evaporado.
- 2) Mezclado en fundido: este método se basa en la combinación del polímero en estado fundido, mientras que la dispersión del refuerzo se lleva a cabo a través de la combinación de altas temperaturas y esfuerzos cortantes.
- 3) Polimerización in situ: ampliamente utilizada en los materiales termoestables, por ejemplo, las resinas epóxicas, en este método el refuerzo se mezcla con el monómero y a través de la disgregación de las aglomeraciones del refuerzo ambos materiales se intercalan, posteriormente al agregar un agente endurecedor se lleva a cabo la reticulación de la resina y así se obtiene el producto final.

El avance en el campo de los nanocompositos poliméricos ha sido amplio. Uno de los materiales que ha tenido gran evolución, son las resinas epóxicas, inicialmente se utilizaban con refuerzos como las fibras de carbono y que actualmente se han combinado con nanomateriales como los NTC o el grafeno, con lo que se han obtenido materiales con propiedades sorprendentes.

1.3 MATRICES POLIMÉRICAS.

Los polímeros, son aquellos materiales constituidos por unidades de repetición llamadas monómeros. Estas unidades a través de reacciones de polimerización se enlazan para formar estructuras de alto peso molecular en forma de cadenas largas, con o sin ramificaciones o entrecruzamientos que componen una red tridimensional, diferencia que les confiere sus propiedades tan peculiares. En el sentido etimológico, la palabra polímero

deriva de los vocablos griegos “*poli*” y “*meros*”, que significan muchas y partes respectivamente.

Los materiales poliméricos se clasifican de diferentes formas: por ejemplo, según el origen en sintéticos o naturales; o según las características de la cadena formada, en lineales, ramificados o entrecruzados; una clasificación más es de acuerdo al uso final como: plásticos, fibras, elastómeros, recubrimientos y adhesivos. Ahora bien, una forma de clasificar a los materiales poliméricos cuando se utilizan como matriz, corresponde a la realizada por la respuesta termo-mecánica del material ante el calor, esta genera dos grupos que son:

Polímeros termoplásticos: este tipo de materiales están compuestos de cadenas lineales largas, si se encuentran por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g), se comportan de una manera plástica y dúctil. La T_g es la temperatura más allá de la cual el movimiento de traslación de largo alcance de los segmentos de la cadena de polímero está activo, a esta temperatura (por calentamiento) el polímero cambia del estado vítreo hacia un estado ahulado [79]. Los termoplásticos son reciclados con relativa facilidad, por ejemplo, el poli-propileno (PP), poli-etileno (PE), poli-estireno (PS), etc., y se utilizan en una gran cantidad de aplicaciones, sin embargo, destacan la industria automotriz, construcción, empaque de diversos productos, juguetes, por mencionar solo algunas [80].

Polímeros termoestables: están compuestos por cadenas de polímeros lineales o ramificados, se entrecruzan mediante un proceso de reticulación o curado, en él forman enlaces covalentes entre las cadenas del polímero para formar estructuras con forma de red tridimensional. Los polímeros termoestables se dividen en dos grupos. Primero las resinas termoestables, que son materiales de bajo peso molecular en comparación de los elastómeros, por ejemplo: las resinas de fenol-formaldehído (PF), poliésteres insaturados (UI), resinas epóxicas, resinas de urea formaldehído. Segundo los elastómeros, como el estireno-butadieno (SBR), poliuretano (PU), poli butadieno, entre otros. Los polímeros termoestables generalmente son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Los termoestables no funden, en su lugar se descomponen ante la presencia del calor. Dentro de las principales aplicaciones de los termoestables se encuentran los recubrimientos anticorrosivos, tuberías, accesorios en la industria marina, construcción, pinturas antiestáticas, composites, etc.

1.3.1 RESINAS EPÓXICAS.

Las resinas epóxicas están compuestas de moléculas con grupos funcionales epóxicos, que, por su aspecto, también se conocen como anillo oxirano, el ejemplo más simple es el óxido de etileno. El grupo epoxi tiene un oxígeno adherido a una cadena hidrocarbonada tal como se muestra en la Figura 1-2, y se nombra así del prefijo “epi” que significa por arriba o fuera y el vocablo “oxi” ambos se refieren a la posición y presencia del oxígeno en el grupo funcional [64]. Estas resinas al ser sometidas a un proceso de endurecimiento o curado se convierten en un material multifuncional.



Fig. 1-2 Grupo funcional Epoxi

1.3.2 CURADO DE LAS RESINAS EPÓXICAS.

En el proceso de curado las resinas epóxicas líquidas se convierten en un sólido a través de una sustancia llamada endurecedor. La selección de esta sustancia debe ser cuidadosa y depende de las condiciones en que necesita ser curada, así como de las aplicaciones finales de la resina [64].

Los agentes de curado utilizados en una resina epóxica, generalmente son: aminas, amidas, anhídridos de ácido, imidazol, complejos de trifluoruro de boro, fenol, mercaptano y óxidos metálicos. Sin embargo, cuando una amina o amida es seleccionada, la temperatura de curado puede ser menor a 150 °C a diferencia de los demás agentes que necesitan temperaturas superiores.

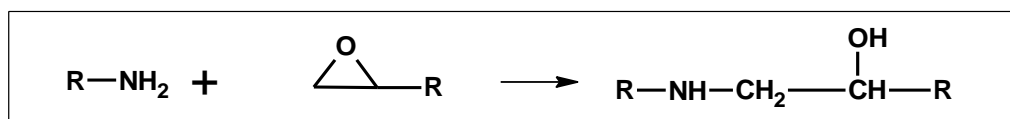


Fig. 1-3 Interacción amina primaria con el grupo epoxi en la reacción de curado para formar una amina secundaria [81].

La reacción comienza con la interacción de uno de los hidrógenos de la amina primaria con el oxígeno presente en el grupo epoxi de la resina (Figura 1-3), por lo que un

grupo hidroxilo es formado al mismo tiempo que la amina se reduce a una amina secundaria. La reacción continúa con el hidrógeno restante y otro grupo epóxico sucesivamente hasta tener el polímero reticulado. La reacción entre el agente de curado y la resina epóxica es exotérmica, irreversible y libre de subproductos.

La energía de activación en las resinas epóxicas depende del movimiento de las cadenas, volumen libre, fenómenos como la eterificación y algunos otros factores. Una resina epóxica sin ningún material de refuerzo adicionado de acuerdo a la literatura se considera como un material homogéneo [82]. Sin embargo, debido a la adición de nanorefuerzos como en el caso de NTC o materiales grafíticos, esta reacción puede modificarse. Distintos factores se han reportado como las causas de una modificación en la reacción de curado factores como: la disminución de la viscosidad del polímero, la presencia de grupos funcionales en los NTC y los remanentes de catalizador utilizado en la síntesis de los NTC tienden a crear un efecto catalizador [83], sin embargo para las nanoestructuras 2D estudios indican un incremento en la energía de activación de la reacción de curado [82, 83], atribuido a la reducción del movimiento de los segmentos de la red de la resina en formación y que son atrapadas por las estructuras 2D. En otras palabras, las partículas de grafito son más pesadas en comparación de las moléculas del polímero. Por lo tanto, el sistema compuesto de materiales 2D y resina epóxica aumenta su viscosidad y como consecuencia una cantidad mayor de energía es requerida para llevar a cabo el movimiento de cadenas y continuar con la reacción de curado reflejándose directamente en un aumento en la energía de activación [82].

1.4 CARBONO

El carbono es un elemento químico sólido a temperatura ambiente, ostenta propiedades como la capacidad de catenación o la capacidad de combinar sus átomos en diversos arreglos cristalinos, es decir en formas alótropicas. La alotropía es el fenómeno donde un elemento se encuentra en estado sólido cristalino, con al menos dos diferentes formas en el arreglo espacial de sus átomos [84]. Para entender la formación de los alótropos del carbono y su desigualdad en comportamiento y propiedades, es necesario considerar la configuración atómica y la manera en que de enlace con otros átomos.

Inicialmente el carbono tiene en su estado basal la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$.

El término hibridación, de acuerdo a la literatura [85], es el resultado de la combinación de orbitales atómicos puros, para formar orbitales atómicos híbridos. En el caso del carbono se generan cuatro orbitales híbridos al mezclarse el orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$, lo que resulta en tres tipos de hibridación: sp^3 , sp^2 y sp .

La configuración electrónica del átomo de carbono en su estado basal, no explica la formación de los cuatro enlaces híbridos, debido a que tiene sólo dos electrones desapareados [86]. Sin embargo, la configuración electrónica se modifica si el átomo recibe energía del exterior. Esta energía la utilizan los electrones externos para promoverse de un subnivel a otro de mayor energía, con una configuración $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (estado excitado).

Hibridación sp^3 : la hibridación sp^3 en el átomo de carbono se presenta cuando sus orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, se mezclan para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 , acomodados de la siguiente manera: $1s^2 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1$.

Estos orbitales híbridos se ubican un arreglo geométrico tetraédrico regular y debido a que presentan la misma forma y energía, se considera que son equivalentes. Particularmente, el ángulo de sus enlaces es de 109.5° como se muestra en la Figura 1-4.

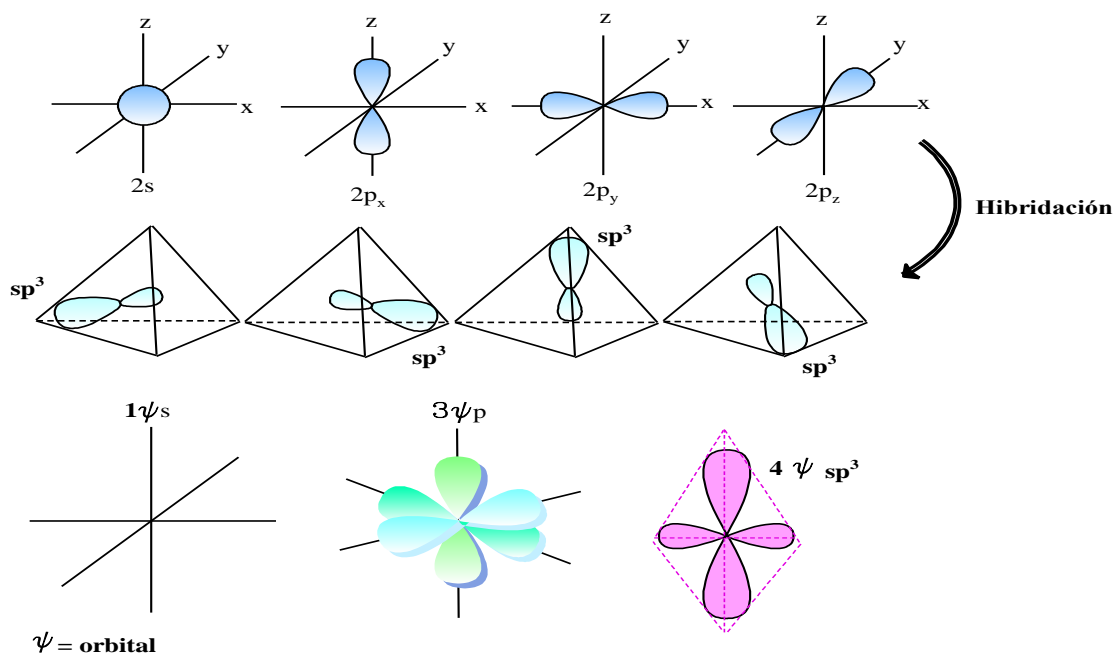


Fig. 1-4 Hibridación sp^3 del carbono (adaptada de [85,86])

Hibridación sp^2 : En este tipo de hibridación se mezclan el orbital $2s$ y los orbitales $2p_x$ y $2p_y$, mientras que el orbital $2p_z$ no se encuentra en estado híbrido. Esta hibridación se representa como: $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p_z^1$. Los tres orbitales híbridos sp^2 constituyen tres enlaces sigma (σ), el orbital p_z puro restante (deslocalizado) forma un enlace pi (π) como se muestra en la Figura 1-5.

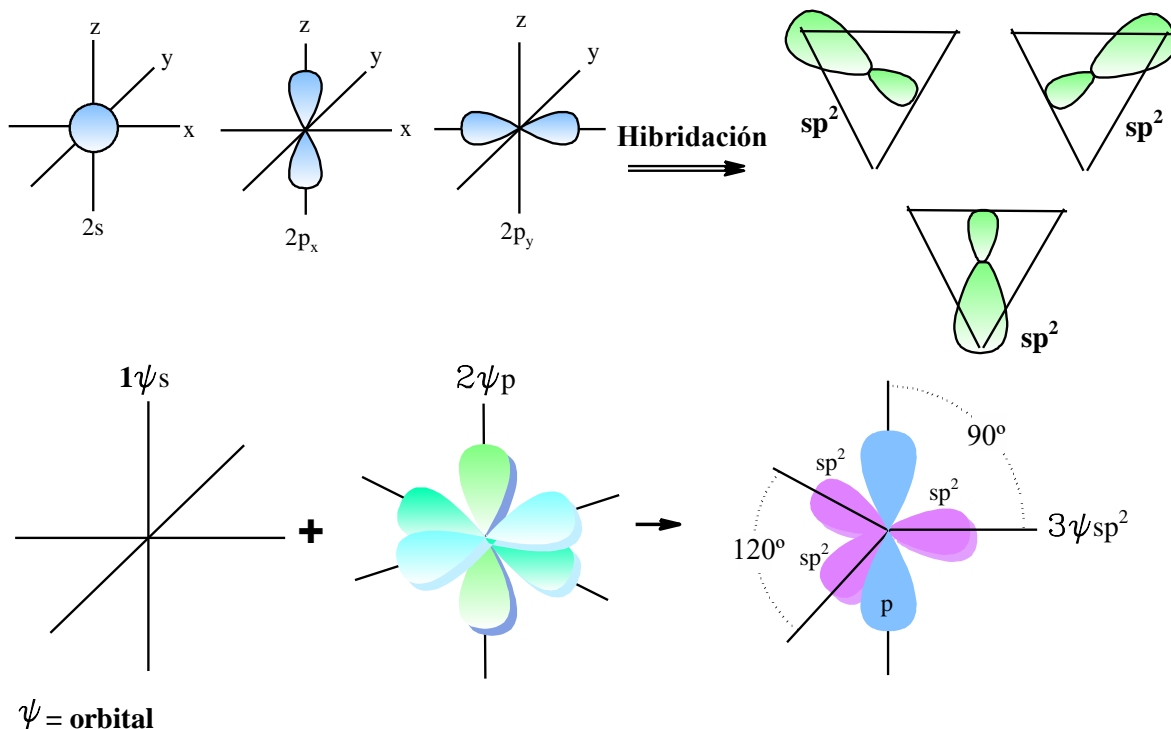


Fig. 1-5 Hibridación sp^2 del carbono (adaptada de [85,86])

Hibridación sp : En este tipo de hibridación, se mezclan el orbital $2p_x$, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ no son híbridos y se representan como: $1s^2 2(sp)^1 2(sp)^1 2p_y^1 2p_z^1$

Los dos orbitales híbridos sp (conocidos también como orbital digonal) del átomo de carbono forman los enlaces sigma (σ) y los orbitales p puros (p_y y p_z) conforman dos enlaces pi (orbital π), como se muestra en la Figura 1-6.

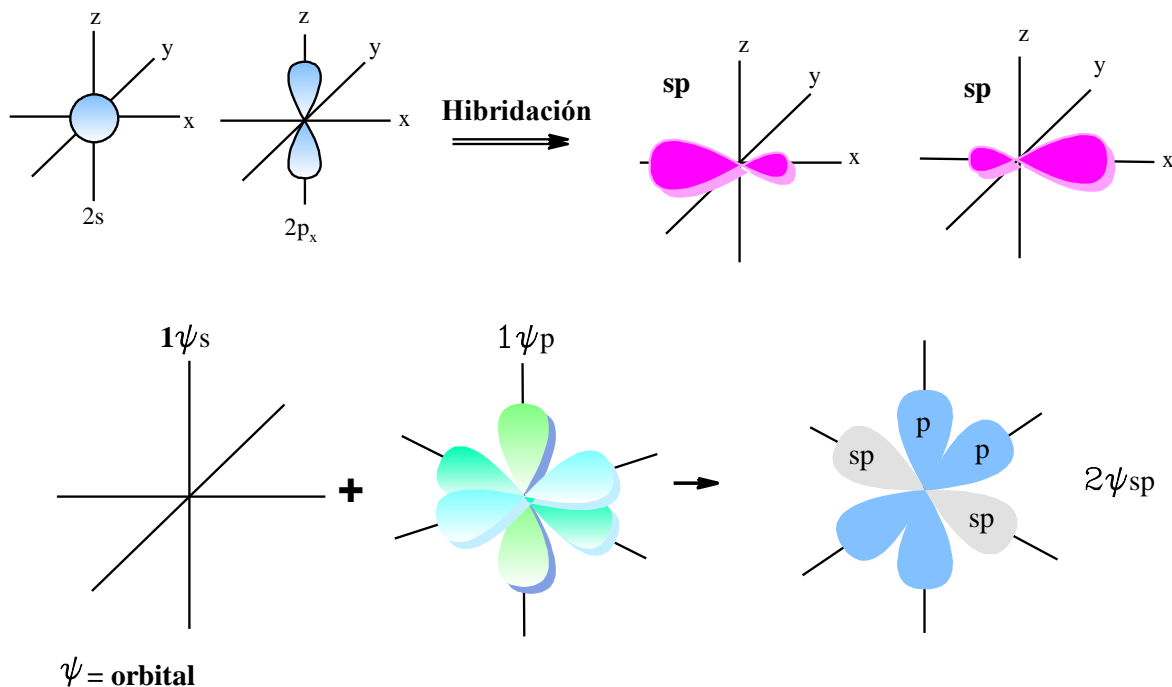


Fig. 1-6 Hibridación sp del carbono (adaptada de [85,86])

1.4.1 FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

Los alótropos del carbono se clasifican de acuerdo al tipo de enlace que presentan [87], el grafeno se agregó recientemente junto con los NTC y el grafito debido a su hibridación sp^2 [20]. En la Tabla 1-1, se muestra un esquema de clasificación de alótropos de carbono y formas derivadas.

Tabla 1-1 Clasificación de los alótropos de carbono [87]

sp^3	sp^2	sp	$sp^3 + sp^2 + sp$	sp^n ($3 > n > 1$)
Diamante	Grafito	α carbino	Carbono amorfo	Fulerenos
Lonsdaleita	Grafeno	β carbino	Negro de carbono	Nanocébollas
	NTC	caoitá		

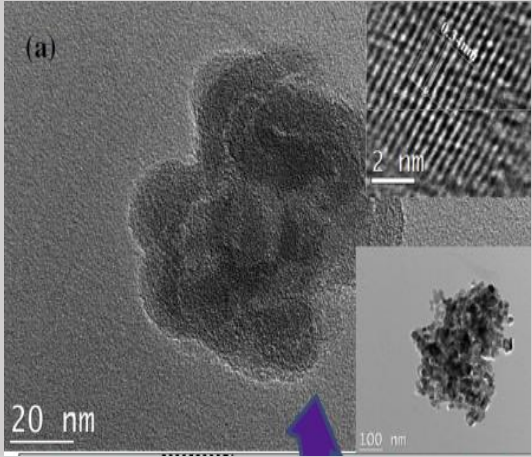
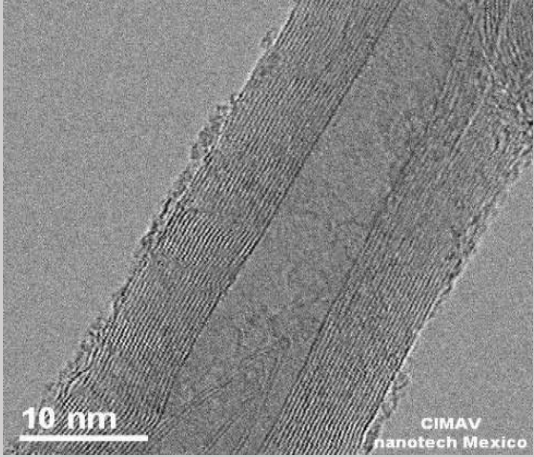
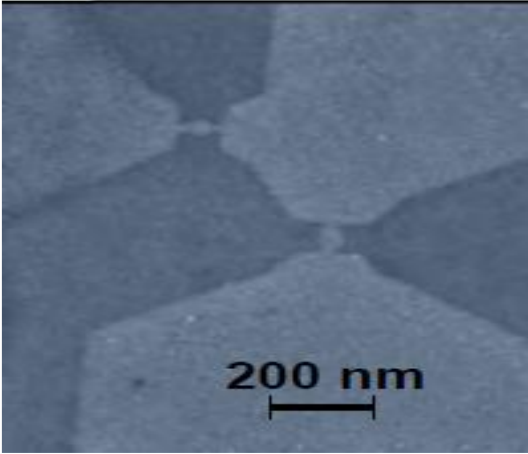
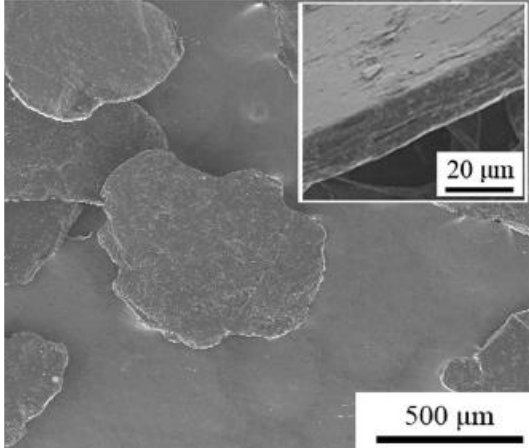
En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano (estructura hexagonal), y que un orbital π perpendicular a ese plano queda libre. El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo, las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π que son más débiles. El

diamante está formado por átomos de carbono con una hibridación sp^3 donde cada átomo está unido a otros cuatro en una disposición tetraédrica que conforma una red tridimensional. Esta red tridimensional de enlaces covalentes le confiere las propiedades de alta dureza, alta conductividad térmica, aislante eléctrico, transparencia óptica y punto de fusión alto.

En las últimas tres décadas fueron descubiertos tres alótropos del carbono. El primer elemento de esta serie lo constituye el fullereno, mientras Kroto y colaboradores buscaban la formación de cadenas de cianopoliinos [88], observaron la aparición inesperada de moléculas formadas sólo por carbono. Los fullerenos son estructuras huecas esféricas, donde cada átomo de carbono está enlazado a otros tres en un estado de hibridación sp^2 y sp^3 . En lo que respecta a los NTC y el grafeno descubiertos por Iijima y col. [10] y Novoselov y col. [17]. Estos nanomateriales de gran importancia en la comunidad científica, serán abordados de manera particular, debido al interés del presente trabajo de investigación. Las formas alotrópicas del carbono, de acuerdo a la clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones [76], se clasifican como se ilustra en la Tabla 1-2, los fullerenos como 0D, los NTC como 1D, el grafeno 2D y el grafito como un bloque 3D construido a partir de unidades bidimensionales.

Tabla 1-2 Clasificación dimensional alótropos del carbono [76]

Nanomateriales

<p>a) 0D <100 nm en todas sus dimensiones</p>  <p>Fulerenos [89]</p>	<p>b) 1D >100 nm en una dimensión</p>  <p>NTC</p>
<p>c) 2D >100 nm en dos dimensiones</p>  <p>Grafeno [90]</p>	<p>d) 3D Superan los 100 nm en sus tres dimensiones, están contruidos por bloques de menor tamaño</p>  <p>Grafito [91]</p>

1.4.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (NTC) se consideran materiales unidimensionales (1D) desde su descubrimiento por Ijima en 1991 [10], han atraído la atención debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas como se presentan en la Tabla 1-3. Desde la perspectiva de aplicaciones estructurales los NTC tienen alta resistencia mecánica en conjunción de una baja densidad, razón por la que los NTC son utilizados convenientemente como refuerzos nanométricos en nanocompositos de bajo peso y alta resistencia [54, 92].

Tabla 1-3 Propiedades de los NTC

	NTCPM	NTCPS	Referencia
Módulo de Young	0.25-0.95 TPa	1-1.2 TPa	[93]
Resistencia a la tracción	3.6 GPa	~	[93]
Conductividad térmica	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	1750-5850 Wm ⁻¹ K ⁻¹	[94]
Densidad de corriente	100 MAcm ⁻²	~	[95]
Área superficial	~800 m ² g ⁻¹ pared doble	1300 m ² g ⁻¹	[96]

Las propiedades únicas de los NTC se originan a partir de su estructura distintiva, la cual se compone de enlaces muy similares a los del grafito, la hibridación sp² en el grafito enlaza átomos de carbono en dos dimensiones en una capa compuesta de arreglos hexagonales, que idealmente sería plana [97]. En este último caso, cada átomo de carbono contribuye con tres electrones a los enlaces sigma dentro del plano y tiene un electrón que queda en los orbitales pz. Estos orbitales pz cooperativamente permiten al electrón deslocalizarse sobre todo el plano, por lo que origina un orbital molecular que es perpendicular al plano de grafeno, que permite que el cuarto electrón de valencia en los

átomos de carbono se mueva libremente en el plano [92]. Dentro de las capas del grafito, la distancia de enlace carbono-carbono es similar a la longitud de enlace en el benceno (los átomos de carbono están fuertemente unidos el uno al otro y la distancia carbono-carbono es de aproximadamente 0.14 nm), lo que le confiere un valor de rigidez alto para el módulo de Young en este tipo de materiales.

Los NTC de acuerdo al método de síntesis poseen múltiples capas (NTCPM) o una sola (NTCPS). Un NTCPM se visualiza como un número finito de planos de carbono (Figura 1-7), dispuestos en torno a un eje hueco, con una separación de aproximadamente 0.34 nm y un diámetro a partir de ~1.4 nm hasta varios nanómetros y una longitud de micras [98].

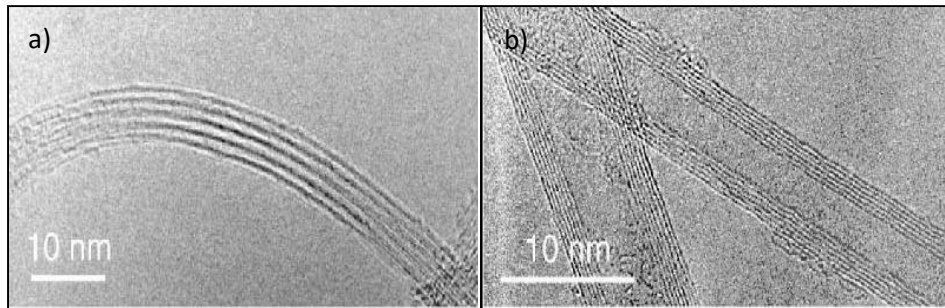


Fig. 1-7 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, a) aglomeración de NTCPS, b) NTCPM, obtenidos por método de descarga de arco [99].

Geoméricamente un NTCPS se describe como un cilindro construido a partir de una hoja de grafeno. El cuerpo del nanotubo se constituye de anillos hexagonales y termina en una estructura similar a la mitad de un fullereno. La estructura atómica que presentan estos materiales dependen de la quiralidad, que es el ángulo de enrollamiento de la capa de grafeno. Este ángulo se representa al elegir dos átomos en una hoja de grafeno con uno de ellos utilizado como origen. El vector quiral (C_h) se señala desde el primero hacia el segundo átomo (Figura 1-8) y se define por la relación de la siguiente ecuación:

$$C_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Donde n y m son números enteros, \vec{a}_1 y \vec{a}_2 componen los vectores de la celda unitaria de la red bidimensional formada por la lámina de grafeno. La dirección del eje del

nanotubo es perpendicular a este vector quirál (Figura 1-8), a través de la quiralidad se designan tres tipos de NTC, cuando $m=n$ los NTC son de tipo sillón; si $m=0$ y $n \neq 0$ los NTC son tipo zig-zag; y finalmente si $m \neq n$ y $m \neq 0$ la estructura de los NTC sería del tipo quirál [100].

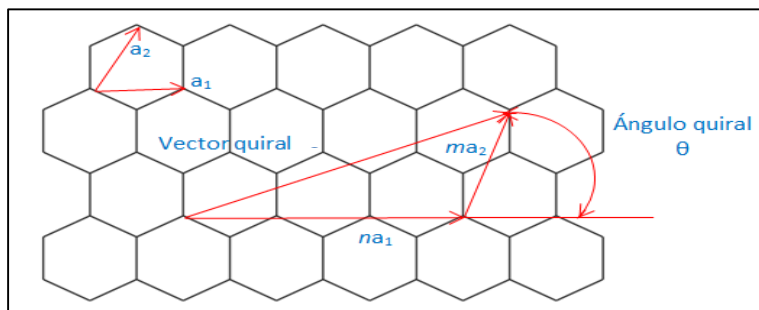


Fig. 1-8 Vector quirál C , ángulo quirál θ , celda unitaria [92]

1.4.2.1 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NTC

Un aspecto importante en los nanocompositos es obtener una dispersión homogénea del refuerzo dentro de la matriz. Así también, es vital estabilizar la dispersión para prevenir la agregación del refuerzo. Estas tareas se convierten en un reto para los nanorefuerzos, como en el caso de los NTC, materiales que, debido a su gran área superficial y su naturaleza electrónica, tienden a formar aglomerados [96]. En este aspecto el uso de las ondas de ultrasonido o el mezclado mecánico durante la síntesis de los nanocompositos, generalmente reducen parte del problema de la dispersión de los NTC. Un método importante para asistir la dispersión ha sido la creación de grupos funcionales en la superficie de los refuerzos mediante la llamada funcionalización. Este procedimiento mejora los resultados obtenidos al utilizar solo un método de dispersión, además de beneficios como la remoción de impurezas remanentes de la síntesis en los nanorefuerzos. Con una superficie funcionalizada la estabilidad de la dispersión mejora debido a la polaridad en los grupos colgantes, también existe la posibilidad de llegar a un acoplamiento químico entre los NTC y la matriz polimérica, y así obtener una mejor interacción en la interfase nanotubo-matriz [101-103]. Las técnicas para la funcionalización de los NTC están divididas en dos grupos principalmente, depende si los grupos formados interactúan mediante enlaces covalentes o por simple adsorción por interacciones no covalentes (hidrofóbicas, nubes de enlaces π , etc.) con los NTC [15].

La técnica que ha producido mayor impacto en la funcionalización de los NTC, ha sido la oxidación química [14], debido a que no solo se han retirado impurezas, sino también se han generado grupos funcionales carbonilos, carboxilos e hidroxilos (Figura 1-9) [104]. Así, los sitios en los NTC con estos grupos funcionales adquieren una carga superficial negativa, por lo que la repulsión electrostática debido a las cargas superficiales generada facilita la dispersión de los NTC [105]. Como resultado la solubilidad, procesabilidad y compatibilidad con otros materiales se incrementa, hecho que permite sus diferentes aplicaciones. En otras palabras, existe mejor interacción de la interfase de los NTC con otras sustancias, así también los grupos oxigenados funcionan como sitios reactivos para que agentes químicos de diferente naturaleza reaccionen en esos sitios. Inclusive, cuestiones como la toxicidad ocasionada por la forma en que los NTC son sintetizados podría reducirse mediante la funcionalización eliminando las limitantes para utilizarlos en aplicaciones biológicas o tratamientos en enfermedades como el cáncer, como vehículos de entrega de fármacos [106].

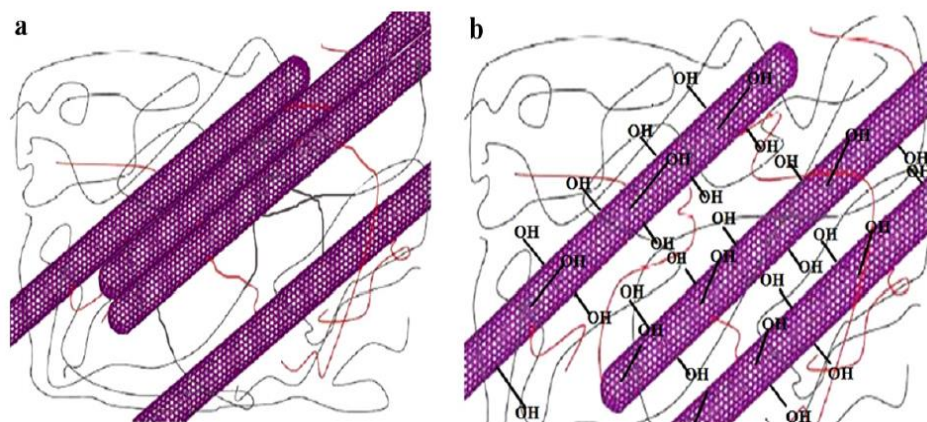


Fig. 1-9 Diagrama esquemático de la dispersión de a) NTCPM y b) NTCPM funcionalizados [103].

En la actualidad la oxidación de los NTC se ha asistido de métodos como las ondas de ultrasonido o las microondas para concebir la formación de los grupos oxigenados [107]. El uso de estos métodos para la formación de grupos funcionales ha sido exitoso [16]. Además, la radiación con ondas ultrasónicas ha acarreado beneficios como disminución de tiempos, simplicidad y fácil control en los procesos en comparación de métodos tradicionales como la agitación magnética por mencionar alguno [108].

1.4.3 GRAFENO

El grafeno es un alótropo más del carbono, se describe como estructura nanométrica bidimensional (2D) [90], compuesta de átomos de carbono cohesionados en una superficie uniforme básicamente con hibridación sp^2 , ligeramente ondulada, de un átomo de espesor, con una apariencia semejante a un panal de abejas por su configuración atómica hexagonal (Figura 1-10) [20]. Ésta lamina, compuesta de anillos bencénicos desprovistos de sus átomos de hidrógeno, es considerada la base para el entendimiento de las propiedades en los alótropos del carbono.

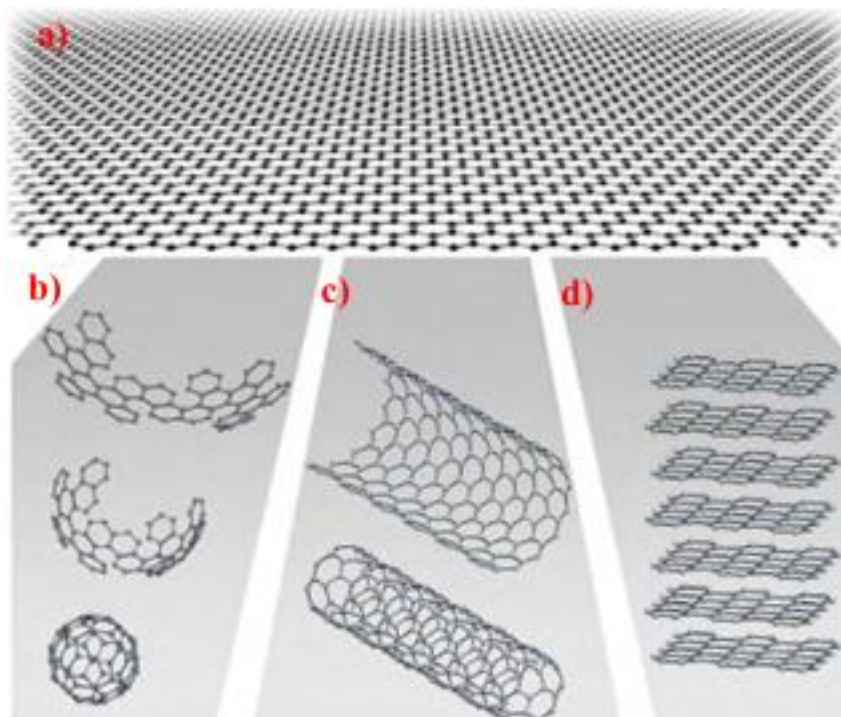


Fig. 1-10 Representación del grafeno (a), considerado como la estructura base de los alótropos del carbono como b) fulerenos, c) NTC, d) grafito [90].

Con excepción del diamante, el grafeno es considerado como el bloque constructor de los alótropos del carbono; una lámina de grafeno se envuelve en forma esférica para formar fulerenos; enrollada como un cilindro para formar nanotubos; o superpuesta tridimensionalmente para producir grafito [90]. Los electrones en el grafeno reaccionan como partículas relativas sin masa, lo que contribuye a muy peculiares propiedades tales como un efecto cuántico Hall anómalo en la ausencia de su localización. El grafeno ha demostrado una variedad e intrigantes propiedades que incluyen una alta movilidad de

electrones a temperatura ambiente [41]; excepcional conductividad térmica y propiedades mecánicas superiores; como se ilustran en la Tabla 1-4. Sus potenciales aplicaciones incluyen detección de moléculas, electrodos conductores transparentes, composites y dispositivos de almacenamiento de energía, por ejemplo, supercapacitores y baterías de litio [20].

Tabla 1-4 Propiedades del grafeno

Grafeno		Ref.
Módulo de Young	1 TPa	[109]
Conductividad eléctrica	1000 Scm ⁻¹	[109]
Conductividad térmica	5300 Wm ⁻¹ K ⁻¹	[109]
Área superficial	<ul style="list-style-type: none"> • 2630 m²g⁻¹ para el grafeno mecánicamente exfoliado • 1850 m²/g en solución para el óxido de grafeno • 600-900 m²/g en estado sólido para el óxido de grafeno 	[109, 110]
Transporte del electrón	250 000 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[109]
Transparencia óptica	97.7%	[111]

En la actualidad se consideran diferentes métodos para la síntesis del grafeno, algunos de ellos destacan debido a las características y propiedades de los materiales obtenidos, Papageorgiou y col. [112] enlistan seis principalmente:

Exfoliación mecánica: en este método se usan cintas adhesivas para unir hojuelas de grafito a una fotorresistencia, posteriormente al pegar y despegar la cinta las capas de

grafeno son aisladas [17], enseguida se separan de la fotorresistencia con una solución de acetona y son depositadas en una hoja de SiO₂, con este método el grafeno producido es de alta calidad, desafortunadamente no es una técnica escalable.

Grafeno derivado térmica y químicamente (reducción del OG): este método reduce el tiempo de síntesis e inclusive se puede llegar a alcanzar una producción que satisfaga los requerimientos industriales. Sin embargo, las propiedades eléctricas se ven afectadas, debido a que en este método se oxidan las capas de grafito, posteriormente a través de un método de dispersión como las ondas ultrasónicas, las hojas de grafeno se exfolian, dicha oxidación forma defectos en la estructura que reducen el transporte de los electrones a través del material [50, 51].

Deposición química en fase de vapor: Esta es una de las alternativas más utilizadas para la síntesis de grafeno de pocas capas y con una calidad similar al que se produce por exfoliación mecánica. En este método, se utiliza una capa delgada de algún metal como catalizador, en la cual se graba un patrón de hendiduras mediante procesos de litografía y posteriormente en estas se depositan capas de grafeno [50].

Exfoliación en fase líquida: este método involucra tres pasos principalmente a) dispersión del grafito en un solvente o surfactante; b) exfoliación mediante algún método como las ondas ultrasónicas, por ejemplo; c) purificación o separación del material exfoliado del no exfoliado y remoción de trazas de la fase líquida [112].

Exfoliación electroquímica: en este método mediante una solución (electrolito) y una corriente eléctrica se encargan de erosionar un electrodo de grafito, este proceso toma lugar vía oxidación anódica o reacción catódica del electrodo de grafito. A pesar de la calidad obtenida en el grafeno por este método, la morfología obtenida y los costos de producción no lo hacen un método viable para la producción en masa del material 2D [112].

Métodos de “abajo a arriba”: En este método el grafeno se construye a partir de pequeñas entidades como bloques de construcción para formar una entidad mayor [113]. Cai y col. reportaron el uso de monómeros de tetra-fenil-tri-fenileno para la síntesis de nanolitos de grafeno con morfología definida [114]. Sin embargo, la baja uniformidad del material en un proceso mayor escala y la manipulación de los materiales obtenidos, complica el escalamiento de este tipo de método hacia una producción en masa.

1.4.3.1 ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.

El OG es en esencia, una hoja de grafeno obtenida por el debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals, ocasionado por la reacción de oxidación originando una distribución azarosa de funcionalidades ricas en oxígeno en la superficie de las hojas del grafito (Figura 1-11) [115]. En consecuencia, el arreglo sp^2 que ostentaba el carbono se degrada parcialmente a un arreglo sp^2 - sp^3 [109, 115]. A pesar de los defectos que estos grupos generan en las láminas del grafeno, las hojas oxidadas conservan parte de sus propiedades mecánicas como valores de módulo de Young de hasta 0.25 TPa [30].

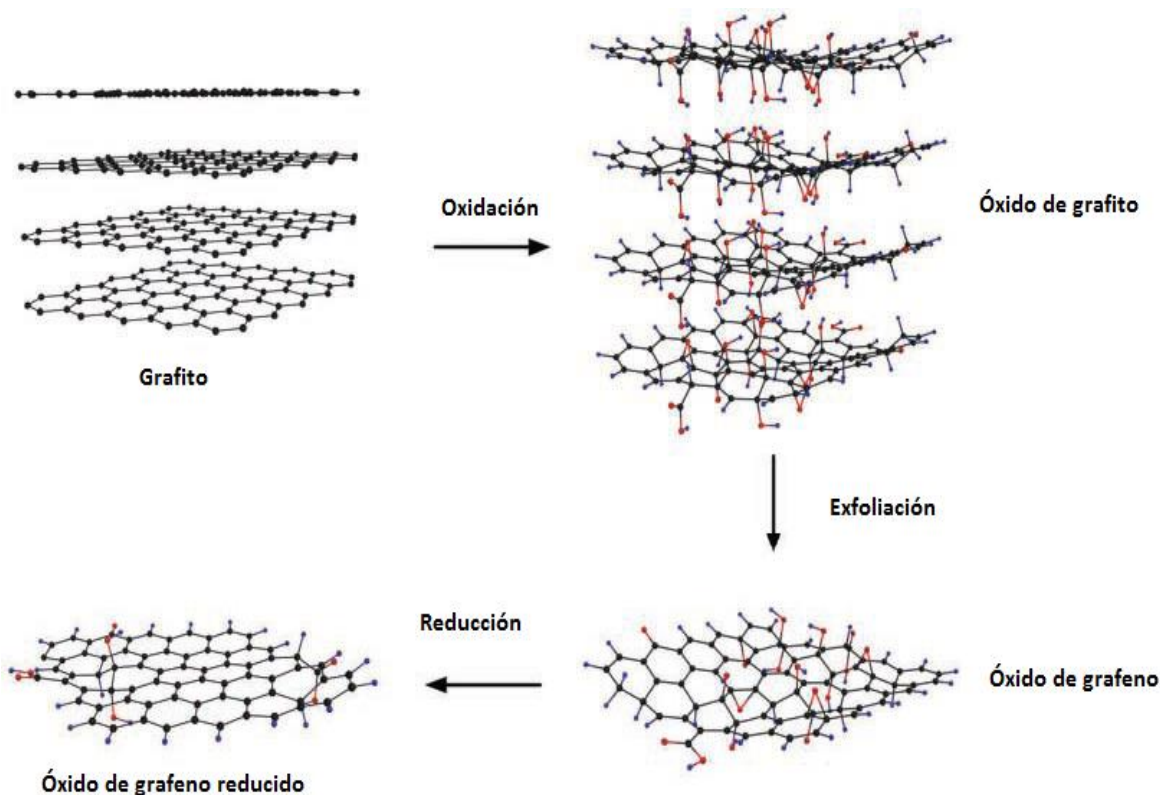


Fig. 1-11 Preparación del OG y OGR a través del método de oxidación-exfoliación [116].

Estas características estructurales permiten que el OG sea fácilmente dispersado en medio acuoso y en una amplia variedad de solventes, razón que incrementa la posibilidad de utilizar este material en la síntesis de nanocompositos poliméricos. La repulsión electrostática y la solvatación del grafeno provista por los grupos carbonilos, hidroxilos y epóxicos generados en la oxidación, representan el uso de una menor cantidad de material

como refuerzo en nanocompositos debido a la mejoría en la interacción de la matriz con el refuerzo [19].

Sin embargo, para aplicaciones donde se utiliza una resina epoxi como matriz, los grupos funcionales hidrofílicos como: hidroxilos (OH), carboxilos (C=O) y amino (NH₂), están presentes aun después de la reacción de curado. Uno de los problemas que acarrear debido a que tienen electrones desapareados, es la absorción de humedad que generan en la resina epoxi, principalmente en aplicaciones para recubrimientos en vehículos marítimos [117]. Ahora bien, es posible que este problema se incremente si a la matriz se agrega un material como el OG, especie rica en grupos funcionales hidrofílicos que, a pesar de participar en la reacción de curado, existe la posibilidad que una parte de ellos se mantenga en el material final.

La reducción del OG consiste en remover los grupos funcionales creados sobre las capas gráficas durante la síntesis [109], creándose vías de percolación entre los dominios nanométricos sp² [118]. En consecuencia, el producto de esta reacción son láminas donde prevalece el carácter sp², que si bien es cierto mantiene grupos funcionales oxigenados y defectos, sus propiedades comparten una gran semejanza con el grafeno, posicionándolo como un refuerzo capaz de satisfacer aplicaciones que requieren una gran cantidad de este material [119]. La reducción se ha llevado a cabo mediante tres principales vías de reducción, la térmica, electroquímica y la química.

La reducción química del grafeno ha sido exitosa con diferentes agentes, por ejemplo, la hidracina [120], el ácido ascórbico (L-AA) como se muestra en la Figura 1-12, tratamientos de sustancias altamente alcalinas como el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) con temperaturas altas y algunos agentes alternativos como alcoholes, aminoácidos, extractos de plantas y microorganismos [118].

Enseguida de la reacción de reducción, experimentalmente se observa como un cambio en el color de la suspensión del OG de color café a negro, acompañado de una re-agregación del material suspendido, producto del cambio en la naturaleza hidrofílica en el OG a hidrofóbica en el OGR [119, 121].

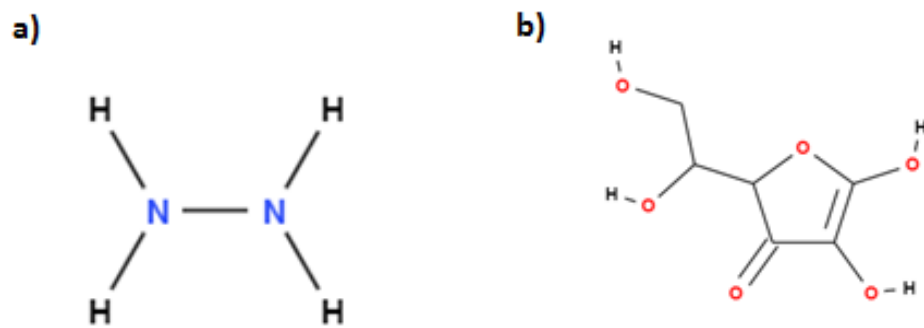


Fig. 1-12 Estructuras enlace-líneas de las moléculas de a) Hidracina b) LAA, utilizados en la reducción del OGR [MolView v2.1.3].

2. METODOLOGÍA

2.1 PREPARACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO OXIDADOS (ONTC)

La metodología utilizada para oxidar los nanotubos fue la siguiente [16]:

En una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, J. T. Baker) y ácido nítrico (HNO_3 , 70%, Sigma) y, se colocaron 0.1 g de NTC (SUNNANO obtenidos por deposición química de vapor (CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition), pureza >80 %, diámetro exterior 10-30 nm y longitud de 1-10 μm y fueron sometidos a un baño ultrasónico (40 KHz) durante 30 min. Enseguida los NTC fueron lavados con agua destilada hasta un pH neutro y secados a 60°C durante 24 h. El proceso de oxidación se completó de la siguiente manera, a 0.1 g del polvo obtenido, se le agregaron 10 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30 % v/v J.T. Baker) y se sometieron a 4 periodos de radiación de microondas (horno Panasonic NNST 7785, 1200 W) con una duración de un minuto, con intervalos de un minuto entra cada periodo. Finalmente, los NTC se lavaron con agua destilada hasta un pH neutro y fueron secados durante 24 h a 60°C y almacenados para su posterior utilización.

2.2 PREPARACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG) Y EL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (OGR)

El óxido de grafito se obtiene a partir de grafito altamente orientado (HOPG, grado microscopia, contenido de cenizas < 2 ppm, Electron Microscopy Science) a través del método de Hummers modificado, de acuerdo con la literatura [122, 123].

En un matraz de tres bocas, se colocaron 46 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98% Sigma), previamente dispuesto en un baño de hielo. Con la temperatura del H_2SO_4 a 0°C, fueron adicionados 2 g de grafito. La suspensión se mantuvo en agitación magnética junto con el baño de hielo, mientras se agregaron gradualmente 6 g de permanganato de potasio (KMnO_4 99 %, Sigma), la agitación se mantuvo durante tres horas a 35 °C. Enseguida, fueron agregados 92 ml de agua destilada, esto se dejó reaccionar por 15 min sin interrumpir la agitación. La reacción se terminó al agregar una solución de 10 ml de H_2O_2 y

270 ml de agua destilada, posteriormente la mezcla se filtró con agua destilada hasta que alcance un pH cercano al neutro, finalmente se secó a 65 °C durante 12 horas.

Para la preparación de suspensiones de hojas de OG el grafito oxidado seco fue molido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y uniforme. Enseguida, fueron depositados 100 mg de grafito oxidado en 10 ml de agua desionizada, y se sumergieron en un baño ultrasónico durante 3 horas (40 KHz). Una parte de la suspensión de OG se filtró y secó para su posterior uso, la otra porción se utilizó para la preparación del OGR [51]. Para realizar la reducción del OG, se agregó ácido ascórbico (LAA 2 Mm, Baker) a la solución de OG a 95 °C, con un tiempo de reacción de 20 min. Finalmente, el OGR se somete a lavado y secado a 65°C por 12 horas.

2.3 SÍNTESIS DE LOS NANOCOMPOSITOS.

La preparación de los nanocompositos se llevó a cabo mediante la mezcla física de las cargas junto con la resina epóxica y el agente de curado [51], de acuerdo a la siguiente metodología. Las cantidades de di-glicidil- éter de Bisfenol A (DGEBA, peso molecular 340.41 g/mol, Sigma) destinado a utilizarse como matriz y agente endurecedor etilendiamina (EDA, Sigma >99.5 %, peso molecular 60.1 g/mol) se obtuvieron a partir de la relación para 100 g de resina, que involucra los pesos equivalentes (PE) del DGEBA y la EDA, de acuerdo con lo reportado en la literatura [124, 125].

$$\left(\frac{PE_{EDA}}{PE_{DGEBA}} \right) X 100 = EDA \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Específicamente se utilizaron 24 g de DGEBA y 2.28 ml de EDA para la síntesis de las probetas para las pruebas de impacto Izod y DMA (Normas ASTM 270 y ASTM D4065). Las condiciones de curado de la resina se consideraron de acuerdo a la resina base. No obstante, las condiciones fueron modificadas en algunos casos debido a la influencia de las propiedades de los nanorefuerzos agregados sobre la reacción de entrecruzamiento, principalmente en el caso del OGR que debido al re-apilamiento de las láminas de OGR después de la reducción, esto quizás genere un efecto que restringe el movimiento de las cadenas del polímero y con ello se incremente la energía de activación como se describe

previamente. En la Tabla 2-1, se anexan las diferentes condiciones en las que se sintetizaron las probetas, el tiempo y la temperatura utilizados.

Tabla 2-1 Condiciones de síntesis de los nanocompositos

Resina epóxica					
24 g de DGEBA					
2.28 ml de EDA					
1 h de curado a 46 °C					
NTC 0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC 0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OG 0.1-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OG 0.1-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OGR 0.1-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C
ONTC 0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC 0.5 % peso +50 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OG 0.1-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OG 0.1-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OGR 0.1-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 50 °C	ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C
OG 0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	OG 0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OG 0.5-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OG 0.5-0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OGR 0.5-0.1 % peso +20 % de EDA 2 h a 46 °C	ONTC-OGR 0.5-0.1 % peso +50 % de EDA 1 h a 46 °C
OGR 0.1 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	OGR 0.5 % peso +20 % de EDA 3 h a 50 °C	NTC-OG 0.5-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OG 0.5-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	NTC-OGR 0.5-0.5 % peso +20 % de EDA 1 h a 46 °C	ONTC-OGR 0.5-0.5 % peso +50 % de EDA 1 h a 46 °C

Previamente a la adición de las cargas de refuerzos, se realizó la selección del tamaño de los aglomerados, a través de una disgregación mecánica de los polvos de NTC, ONTC, OG y OGR, para mejorar la dispersión en la matriz además de un tamizado en una malla número 400 (38 μm de luz en la malla), con el fin de homogenizar el tamaño de

aglomerados de nanomateriales. Para la preparación del nanocomposito se fundió el DGEBA a 50 °C se agregaron los refuerzos y sometió la mezcla a un baño ultrasónico (40 kHz) durante 60 min (los porcentajes de refuerzo, se especifican en el cuadro de las muestras propuestas). Finalmente, el agente de curado EDA se incorporó a la mezcla, que posteriormente se transfirió a los moldes de las probetas para las pruebas Izod y DMA, posteriormente se curaron las probetas en la estufa a 46 °C durante 60 min.

Para las probetas de la matriz multicapa se realizó el procedimiento descrito anteriormente cuatro veces, que son las capas que se depositaron para conformar la geometría establecida por las normas en las probetas. Es decir, cada capa tuvo una incorporación de los nanomateriales, dispersión en ultrasonido y finalmente curado de acuerdo a las condiciones descritas para las probetas multidimensión. Las cuatro capas fueron depositadas de manera secuencial, en el caso de los materiales con refuerzos 1D y 2D, el orden fue una capa de material 2D, enseguida una capa de material 1D este procedimiento fue hecho en dos ocasiones para completar el espesor de la probeta con cuatro capas de material.

2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

La matriz de experimentos planteada en la Tabla 2-2, corresponde a un diseño de dos factores: el factor combinación de refuerzos y el factor concentración, con cuatro niveles cada uno, donde se consideran cinco réplicas en el caso de la prueba de impacto. Además, se consideran también la muestra del polímero y las muestras correspondientes con las concentraciones y refuerzos por separado. La variable de respuesta se considera como la resistencia al impacto a partir de la prueba Izod.

Tabla 2-2 Matriz de experimentos utilizada para el desarrollo del proyecto

Resina epóxica					
NTC 0.1 peso %.	NTC 0.5 peso %.	NTC - OG 0.1-0.1 peso %	NTC - OGR 0.1-0.1 peso %	ONTC - OG 0.1-0.1 peso %	ONTC - OGR 0.1-0.1 peso %
O-NTC 0.1 peso %.	O-NTC 0.5 peso %.	NTC - OG 0.1-0.5 peso %	NTC - OGR 0.1-0.5 peso %	ONTC - OG 0.1-0.5 peso %	ONTC - OGR 0.1-0.5 peso %
OG 0.1 peso %.	OG 0.5 peso %.	NTC - OG 0.5-0.1 peso %	NTC - OGR 0.5-0.1 peso %	ONTC - OG 0.5-0.1 peso %	ONTC - OGR 0.5-0.1 peso %
OGR 0.1 peso %.	OGR 0.5 peso %.	NTC - OG 0.5-0.5 peso %	NTC - OGR 0.5-0.5 peso %	ONTC - OG 0.5-0.5 peso %	ONTC - OGR 0.5-0.5 peso %

Nanotubos de carbono NTC; Nanotubos de carbono oxidados ONTC; Óxido de grafeno OG; Óxido de grafeno reducido OGR. Es necesario señalar que se realizó la síntesis de dos matrices de los nanocompositos (Figura 2-1), la primera corresponde a los materiales obtenidos en un solo bloque denotados con las letras MD y la segunda corresponde a los materiales obtenidos por capas denotados con las letras ML, estas leyendas estarán al final de los nombres de los nanocompositos precedidas por el tipo y concentración (respecto del peso) de refuerzo en cada muestra.

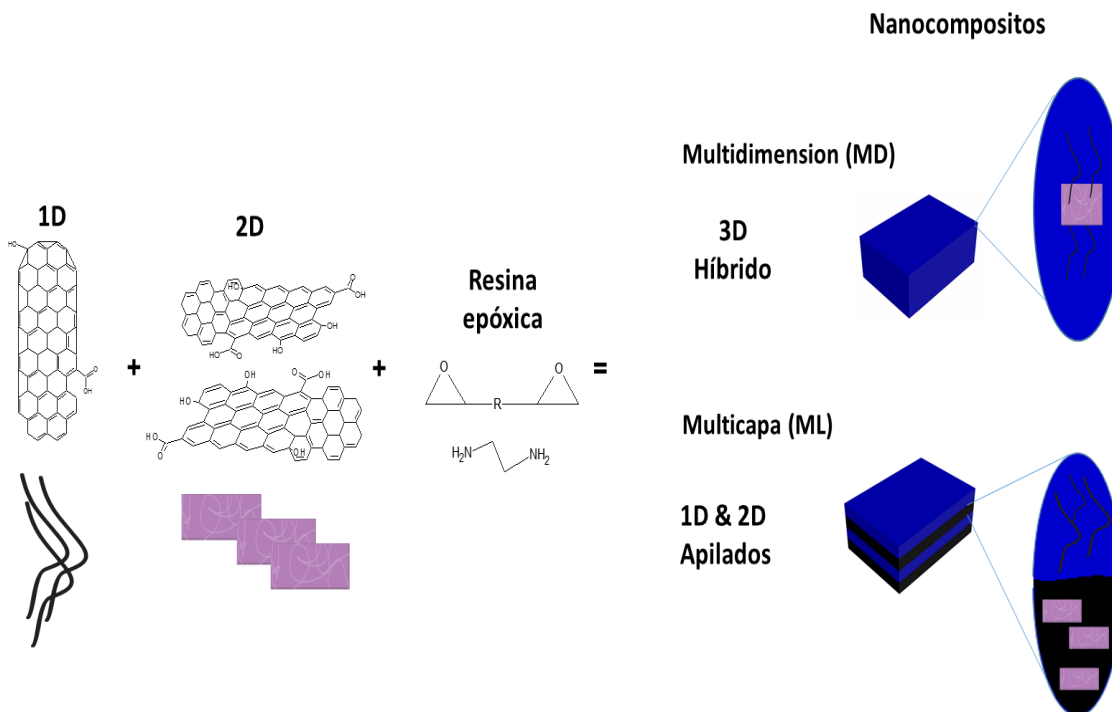


Fig. 2-1 Diagrama representativo de las dos rutas de síntesis de los nanocompositos (adaptado de [148]).

2.5 METODOLOGÍA

La metodología para el desarrollo del trabajo se encuentra resumida en el diagrama de bloques de la Figura 2-2, es posible dividirla en dos etapas. La primera se enfoca en la modificación química de los NTC mediante la combinación de dos tipos de técnicas: ondas ultrasónicas y microondas. Como se describe en los apartados correspondientes. Además de las síntesis de los materiales 2D. Los materiales grafénicos se obtuvieron a partir de grafito altamente orientado, a través del método de Hummers modificado se obtuvo OG y su contraparte OGR, una vez que se hizo la reducción con ácido ascórbico. La caracterización de los nanomateriales se llevó a cabo a través de las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Raman para conocer grupos funcionales y el estado de la estructura grafítica, además de la microscopía electrónica de transmisión que permitió observar la morfología presente en los nanomateriales 1D y 2D. La segunda parte del trabajo consta de la síntesis y caracterización de los nanocompositos. Se realizaron dos matrices de experimentos, una sintetizada en un solo bloque (nanocompositos multidimensión) y una segunda matriz donde los nanocompositos se sintetizaron por capas (nanocompositos multicapas) esta información esta detallada en la sección de la síntesis de los nanocompositos. Las combinaciones y concentraciones de los nanocompositos fueron de acuerdo al diseño de experimentos comentado en la Tabla 2-2.

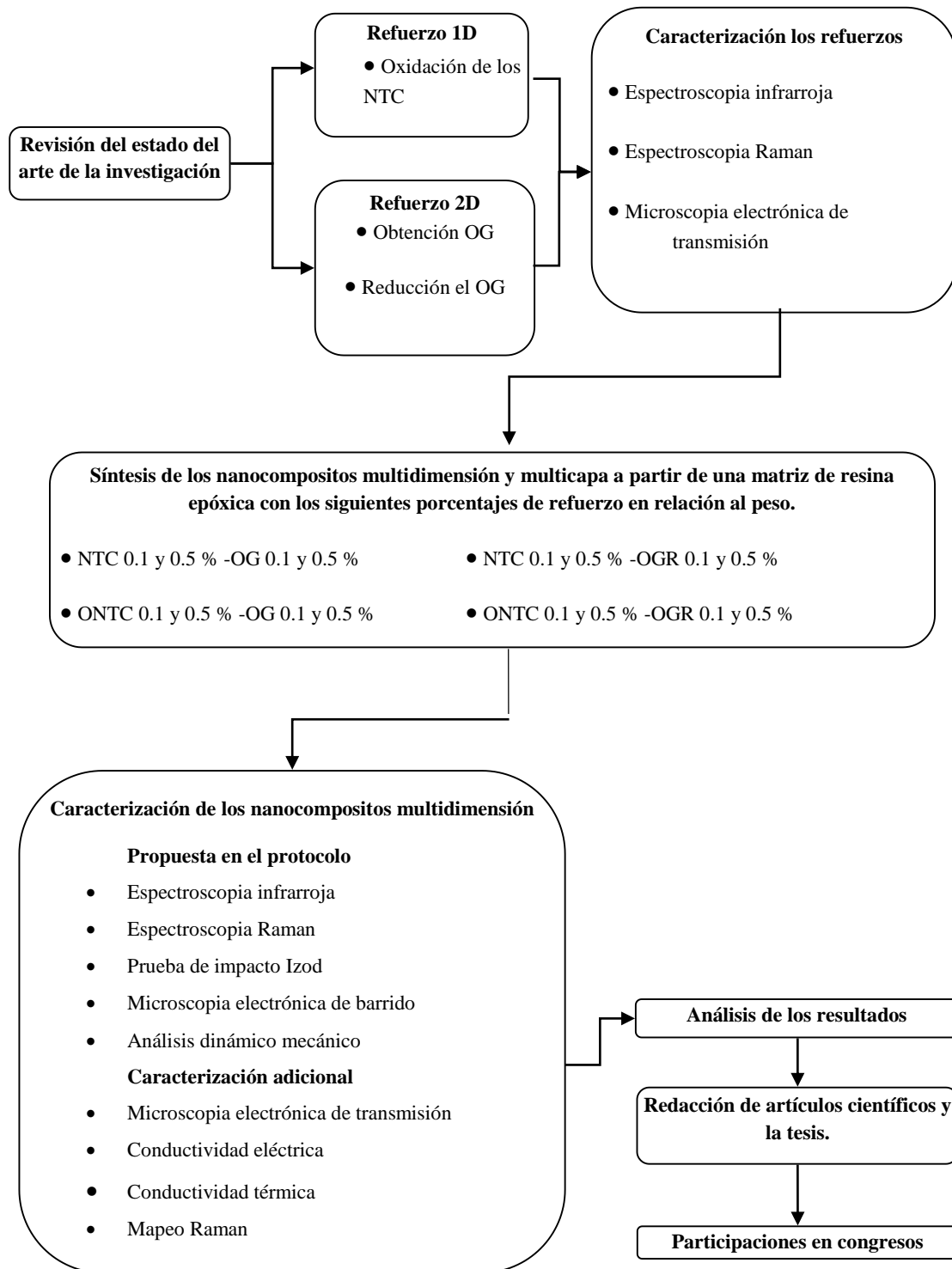


Fig. 2-2 Metodología desarrollada durante la investigación.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Enseguida se enlistan las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo del trabajo.

2.5.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja, una de las principales herramientas en la caracterización de los polímeros, está basada en las vibraciones de los enlaces de las moléculas. El espectro obtenido a través de esta técnica se obtiene mediante el paso de radiación infrarroja en una muestra, al determinar la fracción de la radiación incidente que es absorbida en un rango en particular de energía [126]. La energía en la cual aparece algún pico o señal, corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de las moléculas de la muestra. La interacción de la radiación IR con la materia, se entiende en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones y las rotaciones de los átomos en las moléculas. Estas vibraciones implican un cambio en la longitud del enlace o una flexión del mismo, las vibraciones de estiramiento varían en simétricas o asimétricas, depende si el movimiento de los átomos se encuentra en fase o no.

En el caso de los materiales como los NTC la espectroscopia de infrarrojo, es una herramienta útil para elucidar los cambios en los materiales cuando se lleva a cabo la funcionalización química. Tratamientos como la oxidación, crean grupos funcionales en las paredes de los NTC, estos grupos generan señales identificables con la espectroscopia de infrarrojo. Para los materiales como el OG y el OGR, la espectroscopia de infrarrojo permite corroborar la oxidación del grafito a través de los grupos funcionales adheridos a la superficie del OG y la remoción de estos grupos cuando el OG se reduce. Para la caracterización en este trabajo las mediciones de los nanomateriales y nanocompositos, se llevaron a cabo en el equipo Bruker Tensor 37, utilizando un accesorio Transmitancia de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con una placa de diamante en un rango de 4000-400 cm^{-1} y 32 scans.

2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis Raman se basa en la interacción de un láser y el material de estudio. Al incidir el láser en el material, la mayor parte del haz de luz se dispersa elásticamente como un rayo de luz en la misma longitud de onda, a este fenómeno se le conoce como dispersión

Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción (~ 1 en 10^7 fotones) de la luz incidida, es dispersada inelásticamente en diferentes longitudes de onda, denominada como la componente de la dispersión Raman. La diferencia entre la energía de la luz que incide (conocida) y la luz dispersada (la que se mide) es la llamada señal Raman, dicho de otro modo, una molécula dentro de un campo eléctrico estaría polarizada, con los electrones distorsionados en la dirección del campo.

La espectroscopia Raman, es una técnica utilizada en la caracterización de las formas que mantienen la hibridación sp^2 del carbono, como los fullerenos, NTC, grafeno y grafito. Debido a que el espectro Raman de los materiales es similar a una huella digital se ha utilizado en la identificación de los alótropos del carbono, que constan de una estructura muy similar, pero con espectros Raman diferentes. Si se considera al grafeno, como bloque constructor de las formas alotrópicas del carbono, en el espectro Raman predominarían las señales correspondientes a los picos de las bandas D y G [127].

El análisis Raman se realizó a los nanomateriales de carbono con los equipos Bruker Senterra con un láser de 785 nm y una resolución de 4 cm^{-1} y a los nanocompositos mediante el equipo Alpha 300R Witec Control con un láser de 532 nm y una resolución de 1 cm^{-1} .

2.5.3 PRUEBAS DE IMPACTO IZOD DE LOS NANOCOMPOSITOS

La resistencia al impacto es posible evaluarla a través de métodos como las pruebas Charpy o Izod. La prueba Izod, está diseñada para medir la resistencia a fallar de un material cuando se aplica súbitamente un esfuerzo como una colisión (similar a la caída). Esta prueba diseñada para medir la resistencia al impacto de los materiales, es a menudo utilizada en aplicaciones de control de calidad.

La prueba Izod involucra un impacto con un péndulo sobre una probeta rectangular con una energía adecuada al material probado. La probeta de acuerdo a la norma ASTM D256 [128], se encuentra sujeta en voladizo vertical, con una muesca en forma de V encargada de: concentrar el estrés; minimizar la deformación plástica y dirigir la fractura a la parte situada detrás de la muesca. En el punto de impacto, el péndulo tiene una cantidad conocida de energía cinética. Esta energía se calcula, comparando la altura que alcanza el péndulo en un recorrido libre, contra la altura alcanzada después de que el péndulo impacta

a la probeta, esta altura depende de la cantidad de energía que absorbe la muestra. Los materiales tenaces son capaces de absorber una gran cantidad de energía, a diferencia de los materiales duros que tienden a absorber poca energía previa a la energía de fractura. En este caso las pruebas de impacto se realizaron de acuerdo a la norma D256 en el equipo Model Impact 503 (Tinius Olsen) con una capacidad del péndulo de 2.78 J y una distancia en el brazo de 0.61 m.

2.5.4 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

Una de las herramientas en el estudio de materiales poliméricos es el análisis mecánico dinámico (DMA), en esta técnica de caracterización un material se somete a esfuerzos periódicos, donde la respuesta del material en forma de deformación se monitorea constantemente. A partir de los registros obtenidos es posible determinar las propiedades viscoelásticas del material en función de la temperatura, frecuencia de vibración, amplitud de deformación (estática o dinámica), o algún otro parámetro en contra del tiempo [129]. El DMA en el estudio de los polímeros se utiliza con dos objetivos importantes, primero, para la determinación de la morfología a través de datos como la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, segundo para verificar el comportamiento de un polímero en condiciones simuladas al uso final mientras se mantiene en una temperatura equilibrada.

Los materiales poliméricos generalmente presentan una naturaleza viscoelástica, por ello la respuesta dinámica ante un esfuerzo oscilatorio y controlado, en la que el polímero sufre una deformación constante y que se incrementa hasta que el esfuerzo es retirado, se debe a la componente viscosa, es importante mencionar que esta deformación no es recuperable. Ahora bien, la componente elástica reacciona instantáneamente al esfuerzo aplicado deformándose, sin embargo, esta deformación se recupera en cuanto el esfuerzo aplicado se retira. Los polímeros responden a cada uno de los dos elementos y resulta en una deformación con la misma frecuencia que la tensión aplicada, pero desfasada en una cantidad δ , que depende de las componentes elástica y viscosa del material.

En las mediciones realizadas las muestras se someten a diferentes tipos de esfuerzos, según la configuración del equipo utilizado, los esfuerzos son de tensión, compresión, flexión, cortante, con variaciones en la frecuencia y temperatura constante o

bien con rampas de calentamiento o enfriamiento. La Tan Delta, conocida también como el factor de pérdida o amortiguamiento, es el cociente del módulo de pérdida (E'') sobre el módulo de almacenamiento (E') y se refieren a la capacidad del material de recuperar energía y capacidad del material de perder energía en forma de calor respectivamente. La caracterización a través del DMA en nanocompositos poliméricos a partir de una resina epoxi, permite hacer comparar el comportamiento mecánico de los nanocompositos contra la matriz, para determinar el efecto de los refuerzos. Por ejemplo, en un modo de frecuencia de oscilación constante y barrido de temperatura, si se grafica el módulo de almacenamiento contra la temperatura, se obtiene información acerca del comportamiento mecánico del material en diferentes condiciones de temperatura de acuerdo a las concentraciones de refuerzo que son utilizadas. Es posible también determinar la T_g a través de graficar los valores de la Tan Delta (relación E''/E') contra la temperatura, además el DMA permite el estudio de la reacción de curado y la movilidad de las cadenas en una resina epóxica [130].

Las mediciones de las propiedades viscoelásticas se llevaron a cabo en el equipo DMA 8000 (Perkin Elmer) en un intervalo de temperatura ambiente hasta 150 °C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de 1 Hz, en el modo de multi-frecuencia, empleando una mordaza tipo Dual Cantiléver.

2.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una herramienta clave en el estudio de los materiales, esta técnica de caracterización proporciona una representación de la estructura atómica de especímenes ultra-delgados, mediante la interacción de un haz de electrones diversas señales son generadas (Figura 2-3), los electrones que atraviesan la muestra son colectados por un detector para enseguida obtener imágenes de la estructura del material analizado.

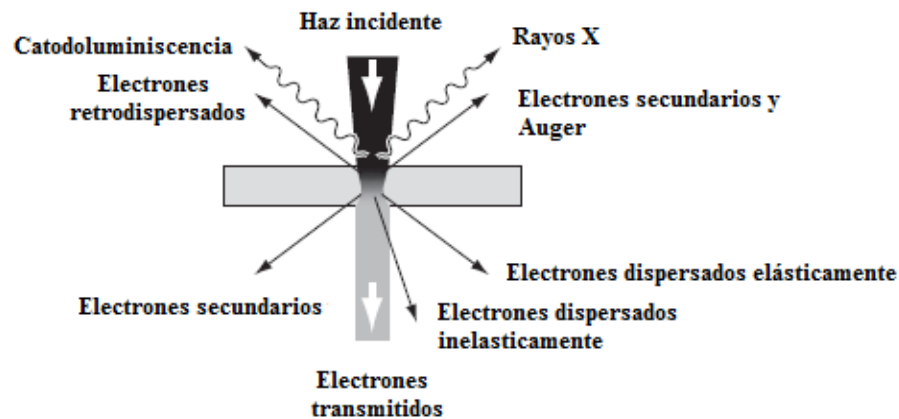


Fig. 2-3 Señales generadas por la interacción del haz de electrones sobre la muestra [131].

En el caso de los materiales como los NTC, OG y OGR, la MET confirma visualmente la existencia de estos materiales, además provee de información acerca de la estructura y morfología de los materiales nanométricos. Para los nanocompositos proporciona información acerca de la dispersión de los refuerzos y su interacción con la matriz [7]. Particularmente para el desarrollo de este trabajo el equipo utilizado para la obtención de las micrografías MET fue un microscopio JEOL JEM-1010 a 80 kV, las muestras de nanomateriales fueron dispersadas en acetona en un baño ultrasónico 44 KHz durante 20 min y depositadas en rejillas de malla 200, para las observaciones de los nanocompositos se hicieron cortes en micrótopo con un espesor de 70-90 nm.

2.5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite generar imágenes de la superficie de una muestra, con alta resolución y con una apariencia tridimensional. En esta técnica de caracterización, un cañón de electrones genera un haz que realiza una exploración en forma de barrido sobre el material analizado.

En MEB es posible analizar la presencia cualitativa y cuantitativa de elementos presentes en una muestra; la dispersión de los materiales de refuerzo en un nanocomposito; así también es una herramienta utilizada para asistir en ensayos mecánicos de materiales, al revelar la topografía de las zonas donde una muestra ha sido fracturada, como se ilustra en la Figura 2-4. Recientemente en la nanotecnología esta técnica proporciona información

morfológica como presencia de defectos, tamaño o impurezas, como en el caso de los NTC y el grafeno y sus derivados.

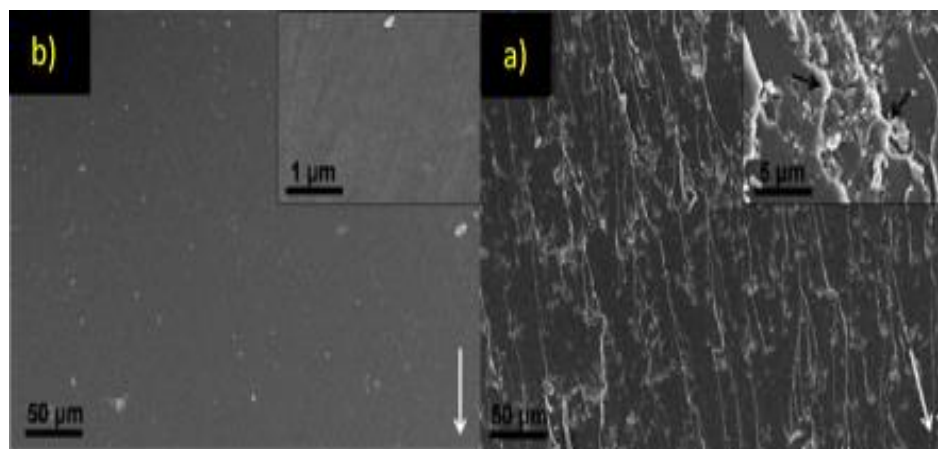


Fig. 2-4 Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de fractura de a) resina epóxica b) nanocomposito de resina epóxica y OGR. Las flechas en la esquina inferior derecha, indican el sentido de propagación de la fractura [128]

El equipo utilizado para observar las superficies de fractura de los nanocompositos es un microscopio HITACHI TM-1000 equipado con un detector de electrones retro-dispersados operado en bajo vacío a 15 kV.

2.5.7 MAPEO RAMAN

El mapeo Raman se considera como una extensión de la espectroscopia Raman. En esta variante mediante el escaneo de las superficies de la muestra se construyen “mapas” a partir de análisis puntuales. La principal motivación del uso del mapeo Raman es en los materiales tanto naturales o hechos por el hombre y que ostentan una distribución molecular de sus constituyentes no uniforme [133].

El mapeo Raman se realizó con el equipo Alpha 300R Witec Control, Witec focus innovation, Ulm, Germany con un láser de 532 nm en una región de 50x50 µm. Se llevaron a cabo tres mapeos en diferente profundidad para la reconstrucción tridimensional de la zona de fractura de los nanocompositos analizados.

2.5.8 PRUEBAS ELÉCTRICAS

La resistividad eléctrica es uno de los indicadores más sensibles de los cambios en la naturaleza de los enlaces químicos. En general, la resistividad eléctrica es inversamente proporcional a la densidad de portadores de carga y movilidad de carga (ya sea electrón en caso de metales y semiconductores o hueco en el caso de semiconductores). Un cambio en la naturaleza de los enlaces químicos de un material afecta la densidad de carga, así como un cambio estructural afecta la movilidad de carga. Uno de los métodos más utilizados para medir propiedades eléctricas en los materiales es el de dos puntas, este es uno de los métodos más simples para medir la resistividad. En este método son medidas la caída de voltaje (V) y la corriente a través de la muestra (I), y se relacionan como muestra la ecuación 2-2 para calcular la resistividad eléctrica (ρ).

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde A es el área del material y L la distancia entre las puntas. Mediante el valor de ρ es posible calcularse la conductividad eléctrica (σ) como se muestra en la ecuación 2-3.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Para la caracterización eléctrica se utilizó el equipo SPA B1500A habilitado con el método de dos puntas, a través de las que se aplicó una diferencia de potencial en la muestra para obtener una curva de corriente (A) vs. Voltaje (V), la pendiente de esta curva se utilizó para calcular la conductividad de los nanomateriales.

2.5.9 ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La difusividad térmica (α), es una medida de la relación en la que la energía en forma de calor se trasmite a través de un cuerpo. Está directamente relacionada con la conductividad térmica mediante la relación:

$$\alpha = \frac{k}{c_p \rho} \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Donde k , C_p y ρ , son la conductividad térmica, el calor específico y la densidad respectivamente, del material analizado. La difusividad térmica es considerada como una medida de la inercia térmica del material y se relaciona con las condiciones de tránsito del calor. En los materiales con alta difusividad térmica (por ejemplo, con alta conductividad térmica, k) la transferencia de calor es rápida debido a que la sustancia conduce el calor rápidamente en comparación de la energía requerida para calentar la muestra durante el proceso (por ejemplo, menor capacidad calorífica volumétrica) [134]. El análisis mediante laser flash (LFA siglas del inglés Laser Flash Analyzer), consiste en irradiar una muestra mediante láser Nd-YAG (acrónimo del inglés neodymium-doped yttrium aluminium garnet) con pulsos cortos en una cámara aislada. La energía del pulso es absorbida por una de las superficies de la muestra (generalmente de forma cilíndrica o prismática cuadrangular) y transmitida a través de su espesor, donde la temperatura de la superficie es monitoreada mediante un detector de infrarrojo.

Las mediciones de la conductividad térmica se llevaron a cabo con el equipo LINSEIS LFA 1000 con un láser Nd-YAG con pulsos de 25 J, con el que se realizaron cinco pulsos por muestra a 21 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales de acuerdo a las actividades planeadas.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

3.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La Figura 3-1, muestra el espectro IR de los nanomateriales de carbono preparados y utilizados en los nanocompositos y el grafito (GRA) utilizado para la síntesis de los materiales 2D. En el caso del espectro de los NTC no muestra actividad significativa, debido a la ausencia de grupos funcionales en estos materiales y la baja transmitancia del infrarrojo de los materiales prístinos, resultados que concuerdan con lo reportado por Branca y col. [135]. Para los ONTC el espectro muestra las señales características de grupos funcionales como los estiramientos del grupo OH ($\nu(-OH)$) [136], resultado de la oxidación con ácidos en ultrasonido [137, 138], microondas [139]. Aunque, se han encontrado estudios que contrastan con este resultado [136], donde después de la oxidación de los NTC esta señal disminuye en intensidad [105]. Por otro lado, se observan bandas atribuibles a los modos de estiramiento del enlace C=O de los ácidos carboxílicos ($\nu(C=O)$ en 1693 cm^{-1}) y estiramiento del enlace C=O del grupo carboxilato ($\nu(C=O)$ en 1653 cm^{-1} y 1557 cm^{-1}) [140]. Estos resultados coinciden con otros reportes [137, 138, 141], que atribuyen a la región entre $1740\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ como señales de la actividad del enlace C=O atribuidos a los grupos carbonilos formado después de la oxidación. Así también se observa actividad del enlace C-O en el modo de estiramiento en 1250 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} que corresponden a los grupos éter formados durante la oxidación [142]. La presencia de estas señales, originadas por las funciones oxigenadas, soporta el hecho de una exitosa funcionalización en dos pasos, que es corroborado por la espectroscopia Raman como se muestra en el apartado correspondiente (sección 3.1.2).

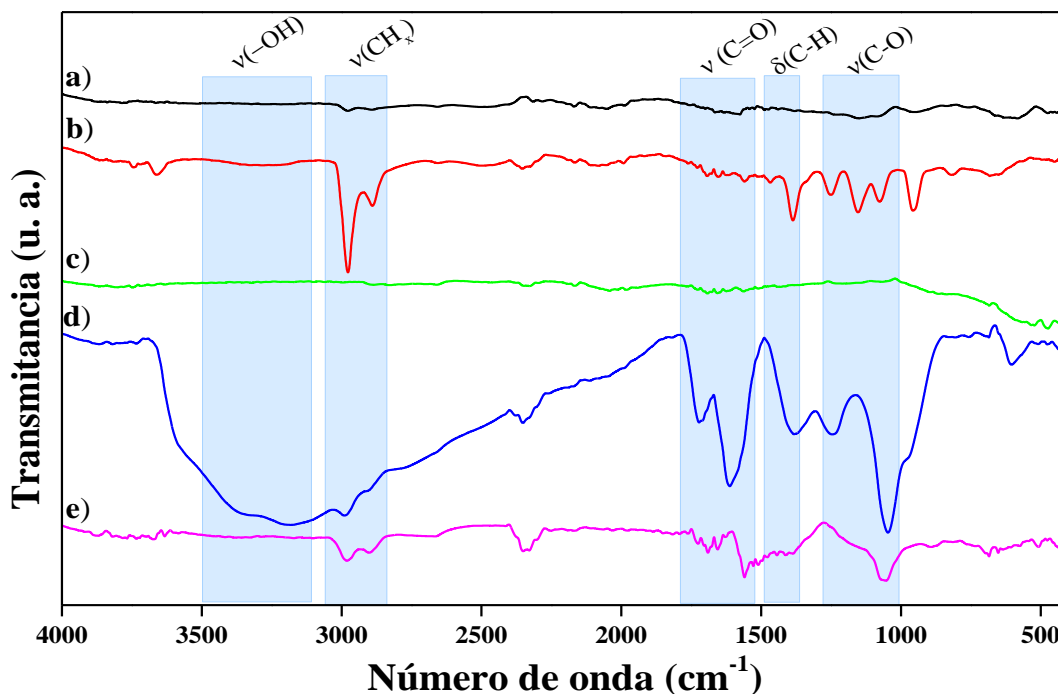


Fig. 3-1 Espectros de infrarrojo de los nanomateriales de carbono a) NTC; b) ONTC; c) GRA; d) OG; e) OGR

En el caso de los picos en 2977 cm^{-1} y 2980 cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace C-H, así también se observan las señales en 1467 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} atribuidas a la deformación de ese mismo enlace, esta actividad se debe a la pérdida de la estructura grafitica y formación de los grupos CH_x durante la oxidación. De acuerdo a Ling y col. [136], existe un incremento en la intensidad y ensanchamiento de las señales de los grupos CH_x debido a la formación de grupos funcionales oxigenados en las paredes de los NTC, en el caso del presente trabajo los cambios en las señales en esta región fueron evidentes después de la oxidación.

De manera similar a los NTC, el espectro del grafito no presenta actividad en el espectro de infrarrojo, este comportamiento coincide con lo reportado por otros autores [139, 143]. Sin embargo, enseguida de la oxidación aparecen las bandas típicas de grupos funcionales oxigenados. En 3183 cm^{-1} aparece un pico ancho e intenso correspondiente al estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilos [51]. Además, en 1716 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} se aprecia actividad para los modos de estiramiento de los ácidos carboxílicos (C=O) y

carboxilatos respectivamente [144]. Los picos en 1249 cm^{-1} y 1047 cm^{-1} están relacionados con la actividad de los anillos oxiranos formados en el OG [144, 145, 146]. Es importante destacar la presencia de los grupos funcionales epoxi (oxiranos) y ácidos carboxílicos, los cuales no solo favorecen la dispersión del OG debido a la carga superficial negativa [105, 147] sino también ostentan la capacidad de formar un enlace covalente (sustitución nucleofílica y amidación, respectivamente) con matrices poliméricas como lo reportan algunos autores [19, 56, 118, 145]. En otras palabras, la presencia de estas señales (estiramiento de los enlaces O-H; C=O; oxiranos) en el OG, indican la formación y enlazamiento de grupos oxigenados sobre las paredes gráficas.

En contraste, el espectro de infrarrojo del OGR muestra una disminución de las bandas de los grupos funcionales que predominan en el OG, atribuida a la restauración de la estructura gráfica y remoción de los grupos funcionales oxigenados después de la reducción con el LAA [118, 148]. Las señales que presentan actividad en el OGR corresponden a los grupos carbonilos y alkoxy en 1700 cm^{-1} y 1051 cm^{-1} [123, 149] respectivamente, que permanecen en la laminas gráficas debido a su estabilidad y que no son removidos a menos que la hoja gráfica sufra un daño severo [118]. Además, se observa actividad de las bandas atribuidas a los grupos CH_x , de acuerdo a lo propuesto por Scheibe y col. [150], quienes atribuyen a un espontaneo clivaje de los enlaces éter, seguido de un rápido enlazamiento entre los átomos de carbono con hidrógenos reactivos como consecuencia del proceso de reducción.

3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La Figura 3-2 muestra la espectroscopia Raman de los nanomateriales de carbono. En el espectro de los NTC se observan las señales típicas de estos materiales en 1309 cm^{-1} y 1599 cm^{-1} atribuidos a las bandas D y G respectivamente. La banda D corresponde a un primer orden en el proceso de dispersión de las nanoestructuras de carbono de configuración electrónica sp^2 [151] y se atribuye a la presencia de defectos o desorden en las paredes de los materiales gráficas [152], reduciendo la simetría del arreglo hexagonal característico en los alótropos del carbono. La banda en 1599 cm^{-1} está relacionada con la presencia de la fase sp^2 en estructuras gráficas altamente orientadas y corresponde al modo de estiramiento tangencial en el plano del enlace C-C de los anillos hexagonales [153-155].

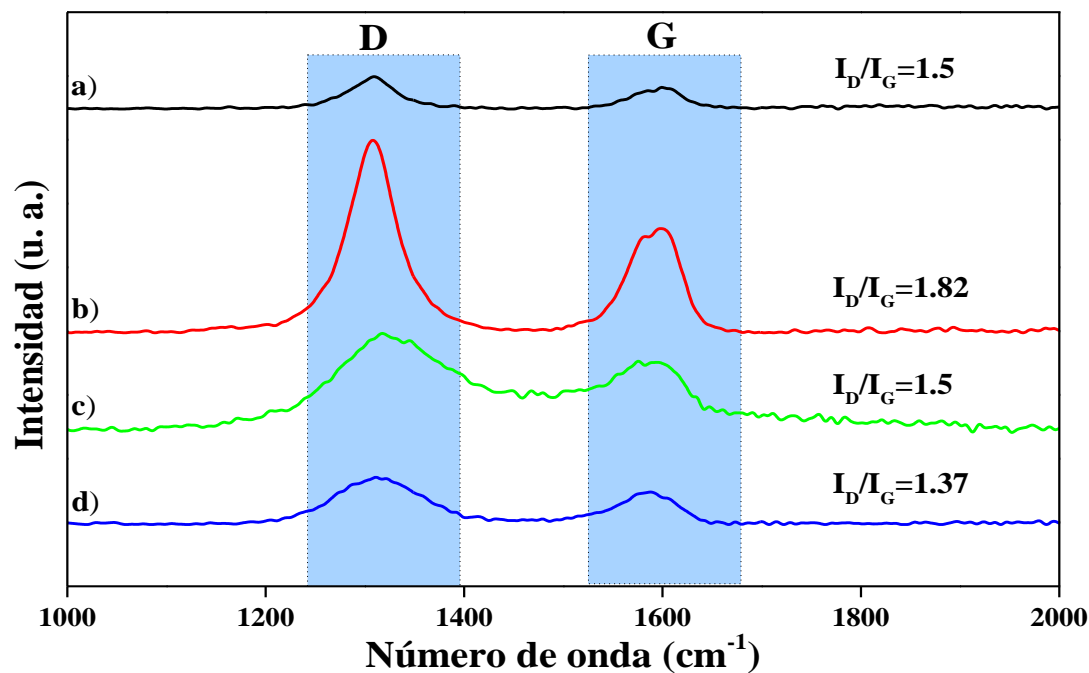


Fig. 3-2 Espectros Raman de los nanomateriales de carbono en orden descendente a) NTC, b) ONTC, c) OG y d) OGR.

En el caso del espectro Raman de los ONTC (Figura 3-2) no muestran un desplazamiento hacia un número de onda de las bandas D y G en comparación de los NTC. Sin embargo, se observaron diferencias en la relación de intensidades I_D/I_G , que se considera como un parámetro para cuantificar el desorden en las nanoestructuras de carbono [148, 156, 157]. La relación I_D/I_G de los NTC y ONTC mostró un incremento para el valor de los ONTC (1.81) en comparación de los NTC (1.5). Estos resultados están relacionados con el incremento de los defectos en las paredes de los NTC después del proceso de oxidación mediante ondas ultrasónicas y las microondas, hecho que confirma la oxidación en estas nanoestructuras. Wepasnick y col. [158], realizaron un estudio comparativo de seis tipos de oxidantes químicos de los NTC, dentro de estos agentes se encontraban la mezcla H_2SO_4/HNO_3 y el H_2O_2 los resultados de la funcionalización indicó un mayor incremento en la relación I_D/I_G para los NTC oxidados con H_2O_2 (0.86) en comparación de la mezcla H_2SO_4/HNO_3 (0.78). Además, a partir de los resultados obtenidos señalan una tendencia en el tipo de grupos funcionales formados de acuerdo al tipo de agente usado en la oxidación, donde para la mezcla H_2SO_4/HNO_3 prevalecen los

grupos COOH, mientras que para el H₂O₂ predominan los enlaces C=O de los grupos carbonilos. Este estudio concuerda con los resultados de los ONTC obtenidos por la oxidación en dos pasos realizada en este trabajo, así también corrobora la información obtenida en los espectros de infrarrojo de los ONTC y coincide con lo reportado en la literatura [159-161], acerca de la formación de grupos oxigenados en la superficie de los NTC mediante un proceso de funcionalización química con ácidos en dos etapas.

El espectro de las nanoestructuras 2D (Figura 3-2), muestra las características señales D y G de los materiales de carbono [118]. La banda D está relacionada con una estructura electrónica y geométrica a través de un doble proceso de resonancia, respecto a la banda G esta señal se presenta en los alótropos del carbono con la fase sp² en su estructura [162]. En el OG estas señales aparecen en 1318 cm⁻¹ y 1575 cm⁻¹, después de la reducción de este material con LAA estas bandas muestran un desplazamiento considerable. En el caso de la banda D del OGR exhibe un desplazamiento hacia el rojo (número de onda menor) hasta los 1308 cm⁻¹ además de una reducción en el ancho de la banda en comparación de la señal observada en el OG [163]. Este desplazamiento se atribuye a la restauración del carácter sp² en el OGR [164]. Por otro lado, la banda G muestra un desplazamiento hacia el azul (número de onda mayor) hasta los 1588 cm⁻¹ como resultado de la creación de dominios sp² en las hojas del OGR después de la reducción.

La restauración del carácter sp² de estos materiales se corroboró con la relación I_D/I_G que pasó de un valor de 1.5 en el OG a 1.37 para el OGR. Esta tendencia en la relación I_D/I_G, concuerda con lo reportado por Akhavan y col. [165], quien reportó una disminución en el valor de I_D/I_G para la reducción con hidracina. Así también con opciones amigables con el ambiente como lo reportado por Akhavan y col. [166] quien uso Ginseng para la reducción química del OG, o el té verde [167], que al igual que este trabajo optaron por opciones amigables con el ambiente han obtenido resultados favorables para la reducción de OG.

Los resultados de este trabajo contrastan con lo reportado por Hou y col. [168], en su caso la relación I_D/I_G aumenta en comparación de la relación del OG. Este comportamiento se atribuye a la formación de defectos en los límites del OGR debido a los dominios gráfiticos formados después de la reducción. Bo y col. [169], de igual forma

atribuyen este incremento en la relación I_D/I_G a la formación de numerosos dominios grafiticos con diámetros menores en comparación de los dominios grafiticos presentes en el OG, por lo que la cantidad de defectos en los bordes se refleja en la relación I_D/I_G . Así también, He y col. [170], mencionan la formación de CO_2 durante la reducción química mediante carbonato de potasio (K_2CO_3) lo que origina láminas grafiticas con una gran cantidad de defectos.

3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La Figura 3-3 muestra las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión de las nanoestructuras 1D y 2D. La Figura 3-3 a, muestra los NTC como estructuras no solo de forma irregular sino también tubulares y huecas, con diámetros entre los 10-40 nm y largo de algunos micrómetros aproximadamente. Además, se observa que los NTC están densamente aglomerados y presentan carbón amorfo sobre su superficie. Sin embargo, después de la oxidación las paredes de los ONTC lucen con una mínima cantidad de carbón amorfo y en algunos casos las puntas de las nanoestructuras están abiertas como en la Figura 3-3 b, dentro del círculo rojo, esto indica una funcionalización exitosa sin un daño catastrófico en las paredes y la relación de aspecto de los ONTC [16, 139].

Estos resultados concuerdan con lo reportado por Price y col. [157], quienes utilizaron ondas ultrasónicas y una mezcla de ácidos similar a la reportada en este trabajo para modificar las paredes de los nanotubos. Ellos atribuyen la exitosa modificación a las condiciones de turbulencia y movimiento generados por la cavitación debido a las ondas ultrasónicas, que resultan en fuerzas de corte capaces de romper las paredes de los NTC.

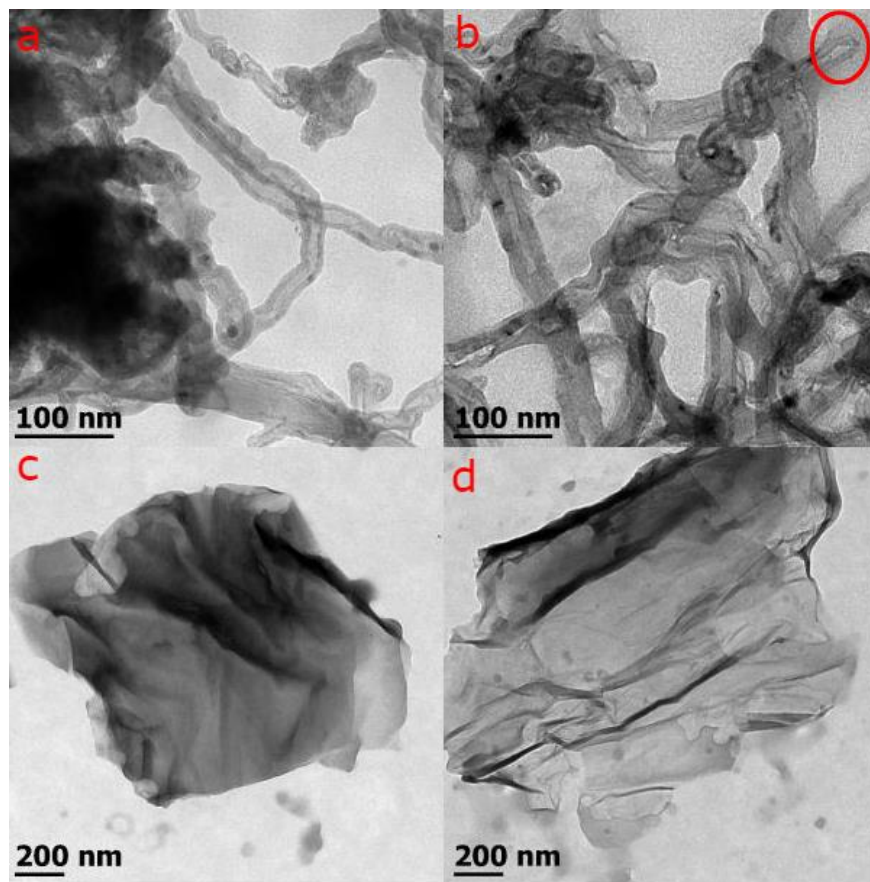


Fig. 3-3 Micrografías obtenidas por MET de a) NTC; b) ONTC; c) OG; d) OGR.

En otro aspecto, para las nanoestructuras 2D no se observaron cambios significativos en la morfología. Las micrografías del OG y OGR (Figura 3-3 c y Figura 3-3 d, respectivamente) muestran estructuras apiladas como escamas e individualmente con regiones arrugadas y lisas como en una hoja de papel. Las dimensiones de estos materiales se encuentran entre $1.2 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ en ambos casos.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITOS

3.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La Figura 3-4 muestra los espectros de infrarrojo de los nanocompositos multidimensión, se observa que predomina el espectro de la resina epóxica debido a la baja cantidad de nanomateriales agregados en los nanocompositos. A pesar de ello, se observan diferencias entre espectro de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD. Por ejemplo, la señal correspondiente al estiramiento del grupo OH aparece aproximadamente en 3389 cm^{-1} para la resina epóxica MD a diferencia de los nanocompositos MD que muestran un desplazamiento hacia números de onda en el intervalo entre 3358 cm^{-1} y 3353 cm^{-1} . Este desplazamiento se atribuye al incremento de interacciones como los puentes de hidrógeno o dipolo-dipolo [35], consecuencia del aumento en grupos -OH producidos en la reacción de polimerización de ruptura de anillo y también presentes en los nanomateriales oxidados. Hu y col. [35] atribuyen una mayor permeación de una resina epóxica y agente entrecruzante en estado líquido, dentro de una esponja de OG, debido a las diferentes interacciones de los grupos funcionales como hidróxilos, epóxicos y aminas que permiten una mejor mojabilidad del refuerzo, de manera similar a este caso de estudio de acuerdo a los resultados en las pruebas mecánicas. Este comportamiento coincide con lo que ha sido observado después de la oxidación en el caso de los NTC, donde debido a la presencia de grupos -OH en la superficie de los NTC existe un desplazamiento de la señal hacia regiones de número de onda menores de acuerdo con lo reportado por Stobinsky y col. [140]. Además, se distingue un hombro en $\approx 3282\text{ cm}^{-1}$ para algunos de los nanocompositos (ONTC 0.1 % peso MD; OG 0.1% peso MD; OGR 0.1 % peso MD; NTC-OGR 0.1–0.1 % peso MD; ONTC-OG 0.1–0.1 % peso MD). De acuerdo a [171] la presencia de aminas, carbonilos, éteres e hidroxilos, tanto en los precursores como en los nanorefuerzos utilizados en estos materiales, origina un desplazamiento hacia números de onda menores como consecuencia de las interacciones intermoleculares e intramoleculares, hasta el punto de vitrificación de los materiales.

La región correspondiente al enlace C-H de los grupos CH_x muestra diferencias entre la resina epóxica MD y los nanocompositos MD. Por ejemplo, la fuerte influencia en la señal de estiramiento simétrico de los grupos metilenos $\nu_s(\text{CH}_2)$. El pico de esta señal

aparece en $\approx 2856 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la resina epóxica MD en contraste de los nanocompositos ONTC 0.1 % peso MD y OG 0.1 % peso MD que muestran los picos en 2868 cm^{-1} y 2867 cm^{-1} respectivamente. Así también el nanocomposito multidimensión ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD aparece en 2871 cm^{-1} , estos desplazamientos evidencian la fuerte influencia que ejercen los grupos funcionales oxigenados de los nanomateriales sobre las cadenas alifáticas del polímero [171].

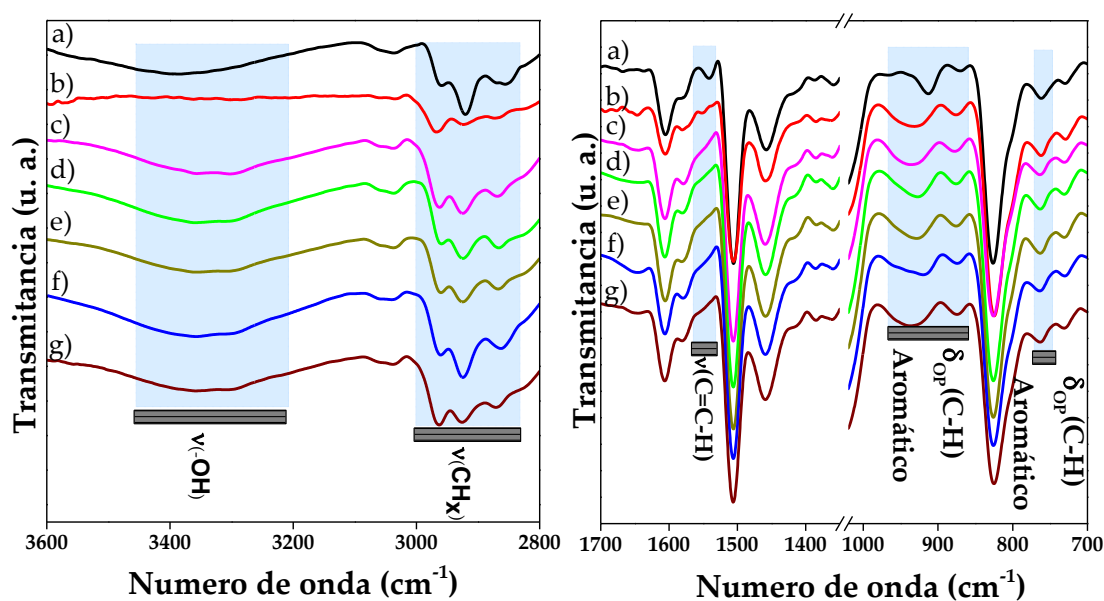


Fig. 3-4 Espectros infrarrojos de los nanocompositos multidimensión a) resina epóxica MD; b) NTC 0.1 % peso MD; c) ONTC 0.1 % peso MD; d) OG 0.1% peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) NTC-OGR 0.1–0.1 % peso MD; g) ONTC-OG 0.1–0.1 % peso MD.

Finalmente, las señales en 912 cm^{-1} , 870 cm^{-1} y 761 cm^{-1} se atribuyen al modo de deformación fuera del plano del enlace C-H (δ_{op} C-H, op del inglés “out of plane”) presentes tanto en las cadenas alifáticas como en los dominios aromáticos de la resina epóxica. Estas señales se desplazaron hacia números de onda mayores en comparación de los picos

observados en la resina epóxica MD, lo que sugiere que la formación de interacciones de puentes de hidrógeno influye en la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas y los refuerzos, actuando como un mecanismo que mejora la tenacidad de acuerdo a lo reportado por otros autores [56]. Un factor importante en la formación de puentes de hidrógeno durante la síntesis de los nanocompositos es la temperatura de curado. De acuerdo a lo reportado en la literatura [171], la presencia de un solvente, la concentración y temperatura, son determinantes en la formación de un compuesto. Si la temperatura se incrementa, cada molécula tendrá una mayor energía en promedio y con ello su una débil fuerza asociativa y, en consecuencia, los puentes de hidrógeno disminuyen. A partir de esto se infiere que, una alta temperatura de curado disminuye la formación de estas interacciones y con ello el efecto de restricción en el movimiento de las cadenas en el nanocomposito.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman de los nanocompositos MD muestran diferencias importantes en comparación de la resina epóxica MD. La Figura 3-5 muestra desplazamientos, así como ensanchamiento de las señales en aproximadamente 1235 cm^{-1} , 1254 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} y 1584 cm^{-1} , señales que corresponden a el modo radial de respiración de los anillos aromáticos [172, 173], estiramiento del enlace anillo aromático-oxígeno [174, 175], deformación en el plano del anillo [176], y el estiramiento de un anillo aromático para-substituido [177]. El ensanchamiento de las señales se corroboró con la medida de la anchura a media altura del pico FWHM (del inglés Full width at half maximum), valores registrados en la Tabla 3-1. Este comportamiento en los espectros Raman de estos materiales es el resultado de las interacciones entre las nanoestructuras de carbono y las cadenas poliméricas y está relacionado con el hecho de la respuesta colectiva de las nubes electrónicas en la señal Raman de los materiales [178]. Por otro lado, existe un arreglo diferente o desorden [179] en el acomodo de las cadenas poliméricas como resultado de la presencia de las nanoestructuras de carbono, especialmente influenciado por las interacciones π - π con los nanomateriales [180]. Principal razón de los cambios notables observados en el espectro Raman de los nanocompositos y que son más evidentes en las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Por ejemplo, la señal del para-di-

substituido anillo aromático en el nanocomposito NTC 0.1 % peso MD, tiene una mayor influencia que otros nanocompositos debido a los anillos aromáticos intactos presentes en los nanotubos prístinos. Wang y col. [181] mostraron evidencia de la modificación de los espectros Raman mediante dos cristales líquidos, uno con anillos aromáticos presentes en su estructura y otro material sin ellos y la interacción con nanoestructuras de carbono en ambos casos. Los resultados no indican cambio para la señal Raman del cristal líquido sin anillos aromáticos. Sin embargo, la presencia de anillos aromáticos en la estructura del cristal líquido marca diferencias importantes en la señal Raman de estos materiales atribuidas principalmente a los a las interacciones π - π entre nanomateriales de carbono y el cristal líquido.

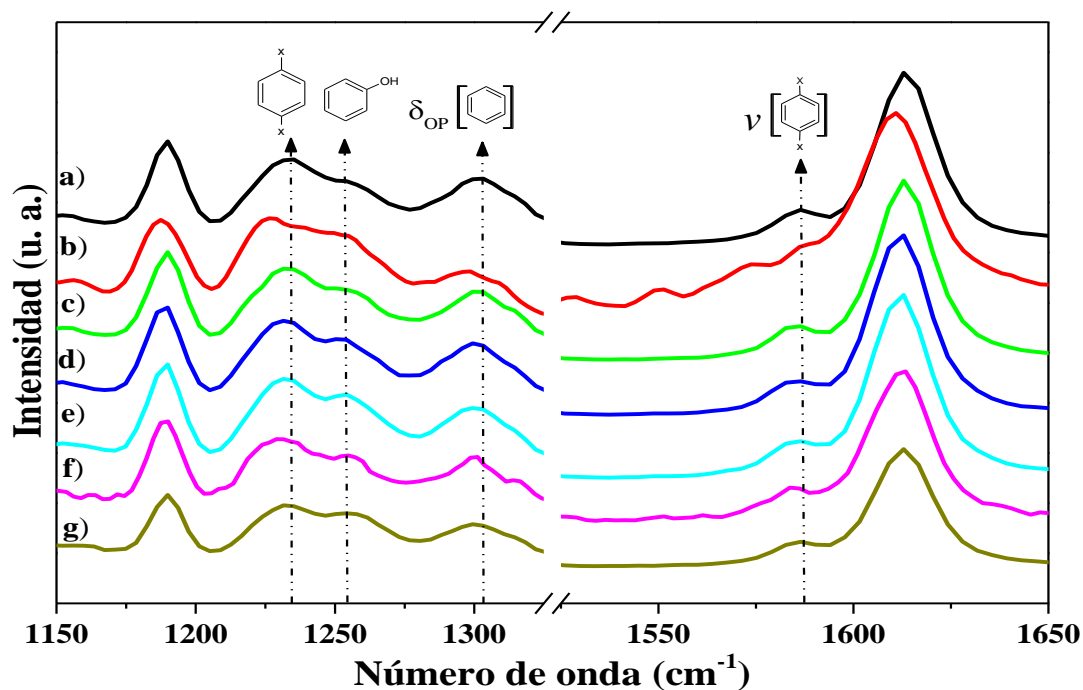


Fig. 3-5 Espectros Raman de los nanocompositos multidimensión a) resina epóxica MD; b) NTC 0.1 % peso MD; c) ONTC 0.1 % peso MD; d) OG 0.1% peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) NTC-OGR 0.1–0.1 % peso MD; g) ONTC-OG 0.1–0.1 % peso MD

Tabla 3-1 Señales Raman características de los anillos aromáticos de los nanocompositos MD.

	1, 4 Benceno di-substituido		Fenil-Oxígeno (Éter)		1,4 deformación en el plano del anillo		Estiramiento del anillo para-sustituido	
	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM
Resina epóxica MD	1235	32.8	1254	8.8	1303	35.5	1584	9.6
NTC 0.1 % peso MD	1226	42.3	1252	9.9	1298	35.3	1591	7.4
ONTC 0.1 % peso MD	1231	30.6	1254	9	1299	35.8	1583	9.9
OG 0.1 % peso MD	1231	35.9	1254	7.9	1299	33.3	1582	11
OGR 0.1 % peso MD	1231	30.5	1254	8.5	1299	35.2	1583	11
ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD	1231	29.1	1254	9.8	1299	36.6	1584	10.9
NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD	1228	33	1254	9.4	1301	38.9	1582	11.7

3.2.3 PRUEBAS DE IMPACTO IZOD

Los resultados de las propiedades de impacto en este trabajo se reportan como la energía por unidad de área de la sección transversal bajo la muesca, los resultados de la resistencia al impacto para los nanocompositos multidimensión y nanocompositos multicapa se muestran en la Figura 3-6 y Figura 3-7 respectivamente.

El blanco de los nanocompositos multidimensión resina epóxica MD mostró una resistencia al impacto de 2.45 KJm⁻², este valor se incrementó a 4.61 KJm⁻² (incremento de ≈88 %) en el nanocompuesto NTC 0.1 % peso MD, así también existió un incremento considerable para el nanocomposito con refuerzos oxidados 1D (ONTC 0.1 % peso MD) que exhibió un valor de 3.40 KJm⁻² esto indica un incremento en la resistencia al impacto de ≈37 % en comparación de la resina epóxica MD (Figura 3-6). Estos resultados están relacionados con la relación de aspecto de los refuerzos 1D que en el caso de los NTC está intacta a diferencia de los ONTC que posiblemente hay disminuido a causa de los tratamientos ácidos durante la funcionalización. Sin embargo, cuando el porcentaje de refuerzo se incrementa para el nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD la resistencia al impacto aumentó a 5.7 KJm⁻² (incremento de ≈132 %) en comparación del nanocomposito NTC 0.5 % peso MD, que solo mostró un modesto incremento de 13 % (2.76 KJm⁻²),

ambos resultados en comparación de la resina epóxica MD. Estos resultados están relacionados con la dispersión alcanzada por los ONTC en el nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD originada por la repulsión en las vecindades, entre estas estructuras unidimensionales debido a los grupos funcionales presentes [43]. Como consecuencia de esta repulsión, los aglomerados se fragmentan y la red de nanomateriales 1D se extiende. Por lo tanto, la interfase creada se relaciona no solo con las fuerzas secundarias (Van der Waals) si no con un enlace covalente formado como resultado del entrecruzamiento entre la matriz y el refuerzo (esto explica el mayor consumo del agente entrecruzante en la reacción de síntesis para el nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD, donde se utilizó un 50 % más en comparación de la resina epóxica MD). La superficie modificada de los ONTC mejora no solo la dispersión, sino también la compatibilidad, reflejándose en la mojabilidad del refuerzo, así como con la formación de enlaces covalentes entre la matriz y los nanotubos, por lo que la resistencia al corte interfacial se incrementa [24] y con ello las propiedades mecánicas como la resistencia al impacto. Hu y col. [56] señala a los enlaces covalentes con la más alta resistencia mecánica dentro de las interacciones intermoleculares, además de que destaca la presencia de grupos funcionales oxigenados en los materiales derivados del grafeno como agentes que mejoran la compatibilidad con las matrices poliméricas. Es importante señalar también que el nanocomposito NTC 0.5 % peso MD no exhibió alguna mejora en la resistencia al impacto, lo que indica que los NTC se aglomeran cuando la concentración aumenta en el polímero [182].

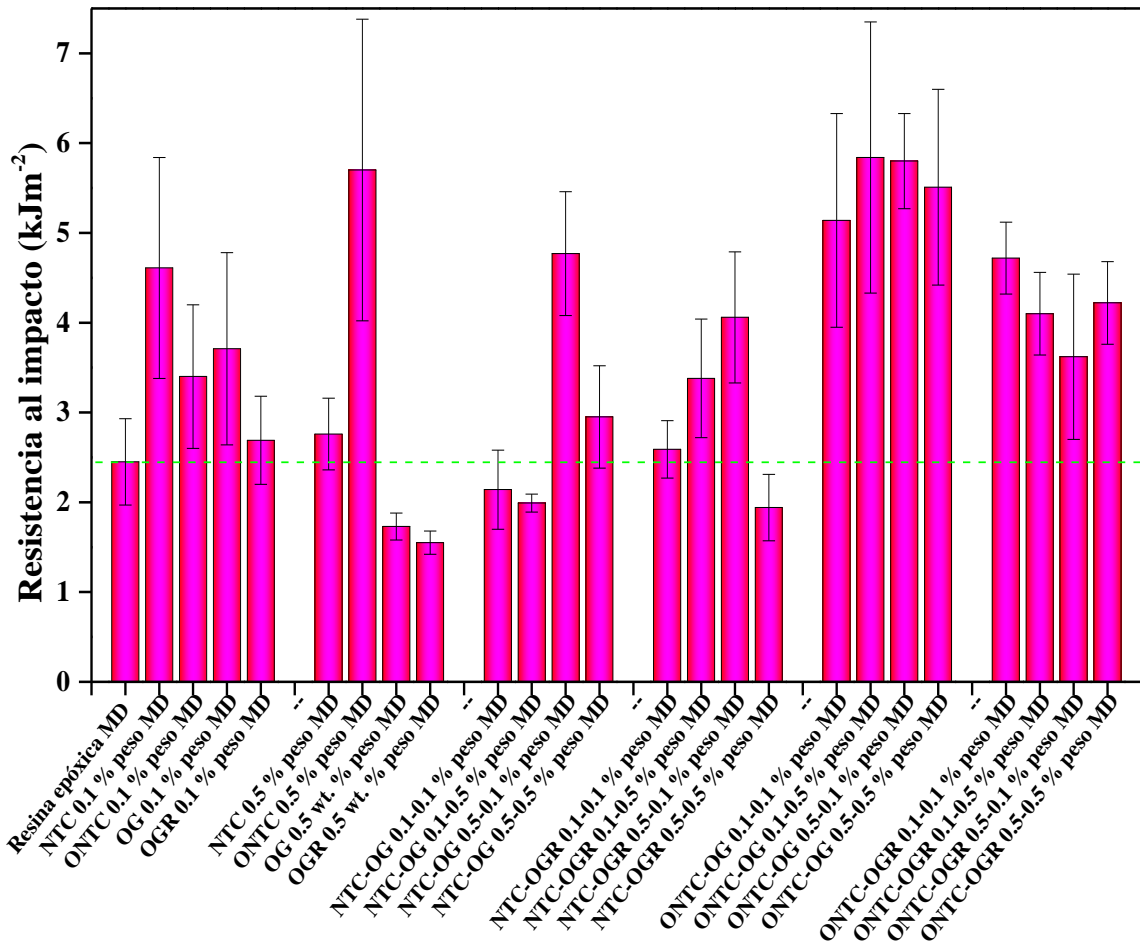


Fig. 3-6 Valores de la resistencia al impacto de los nanocompositos MD

En los nanocompositos reforzados con materiales 2D, la muestra OGR 0.1 % peso MD mostró una resistencia al impacto de 2.69 KJm^{-2} que corresponde a un moderado incremento de $\approx 10 \%$ en comparación de la resistencia al impacto de la resina epóxica MD. En contraste, los nanocompositos OG 0.1 % peso MD exhibieron un incremento notable en el valor de la resistencia al impacto en comparación de la matriz, el valor obtenido (3.71 KJm^{-2}) es de $\approx 51 \%$ mayor que el valor de la resistencia al impacto en la matriz epóxica. Los resultados sugieren un efecto positivo en la resistencia al impacto de la matriz con estos materiales a una concentración de 0.1 % peso, aunque los mejores resultados fueron para los materiales sintetizados con OG como refuerzo. Algunas razones que explican este comportamiento en los materiales radica en dos principales razones. Primero, la dispersión de los nanorefuerzos aumentó como resultado de las diferentes interacciones polares originadas por la presencia de los grupos funcionales (Anexo 1), por ejemplo, los puentes de hidrógeno y las interacciones electrostáticas, inclusive existe la posibilidad de que

enlaces covalentes se formen entre la matriz y refuerzo como algunos autores han mencionado [19, 56]. Segundo, a pesar de la disminución de la naturaleza sp^2 en el OG, persisten propiedades mecánicas interesantes debido a las regiones aromáticas remanentes, además, su flexibilidad lateral y alta relación de aspecto se reflejan en mejoras de las propiedades mecánicas cuando es utilizado como refuerzo en los nanocompositos [56]. En contraste, el OGR una vez que la fase sp^2 se restaura en la reacción de reducción tiende al reapilamiento que limita la humectabilidad y reduce el área superficial para la creación de interfases entre la matriz y el refuerzo [43, 183]. Estos resultados evidencian que es necesario un balance entre grupos funcionales (oxigenados en este caso de estudio) y la estructura gráfica de los materiales de carbono. Si bien la naturaleza sp^2 presente en los anillos aromáticos les confiere sus notables propiedades, sin la dispersión y compatibilidad adecuada la transferencia de estas propiedades es limitada [145, 184].

En el caso de los nanocompositos OG 0.5 % peso MD y OGR 0.5 % MD exhibieron una resistencia al impacto inferior en comparación de la resina epóxica MD (aproximadamente menos 29 % y 37 % respectivamente). Estos resultados están ligados con la baja dispersión y en consecuencia la excesiva aglomeración de las nanoestructuras 2D [19].

Como se explicó en la metodología del trabajo, se realizaron diferentes mezclas de materiales 1D y 2D con el objetivo de investigar el efecto sinérgico de las nanoestructuras sobre el desempeño mecánico en la prueba de impacto. Los nanocompositos reforzados con ONTC y OG mostraron incrementos sustanciales en las cuatro combinaciones realizadas (ONTC-GO 0.1-0.1 % peso MD, ONTC-GO 0.1-0.5 % peso MD, ONTC-GO 0.5-0.1 % peso MD, ONTC-GO 0.5-0.5 % peso MD), lo que sugiere un rol importante de los grupos presentes en estos materiales para la mejora de la interfase en los nanocompositos. Sin embargo, un efecto sinérgico real solo se atribuye a los siguientes nanocompositos ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD, NTC-OG 0.5-0.1 % peso MD, ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD, ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD, NTC-OGR 0.5-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD. La razón principal para atribuir este comportamiento en los nanocompositos se basa en la comparación de la resistencia al impacto obtenida en las combinaciones señaladas con la resina epóxica MD y los valores de resistencia al impacto de los

nanocompositos preparados con solo un refuerzo ya sea 1D o 2D a las respectivas concentraciones de refuerzo.

Por ejemplo, en el nanocomposito ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD exhibió una resistencia al impacto de 5.84 KJm^{-2} que en comparación de la resina epóxica MD incremento $\approx 138 \%$ su resistencia al impacto, 72% en comparación del nanocomposito ONTC 0.1 % peso MD y 111% en comparación del nanocomposito OG 0.5 % peso MD. Así también la muestra NTC-OG 0.5-0.1 % peso MD mostró una tendencia similar, lo que corrobora el efecto sinérgico entre las dos nanoestructuras, que en este caso el OG actúa como un agente dispersante de los NTC.

Los mecanismos propuestos para explicar las notables mejoras de los materiales multidimensión radican en la combinación de los mecanismos individuales de cada tipo de nanoestructura y la combinación de ellos como se menciona enseguida. En cuanto a las nanoestructuras 1D los principales mecanismos que actúan en la mejora de las propiedades mecánicas son el “pull out” y deflexión de la fractura, así también mecanismos intermedios como el efecto de puentes e interfase refuerzo-matriz, estos últimos plenamente influenciados por la funcionalización química de los materiales 1D [43, 185]. Respecto de las nanoestructuras de carbono 2D tres modos de falla se han reportado para la respuesta a la fractura a) fijación de fisuras; b) separación de las capas gráficas; c) fallo por corte como resultado de las diferencias topológicas entre las superficies de fractura [186]. En consecuencia, cuando las nanoestructuras 1D y 2D se encuentran juntas, los mecanismos descritos previamente se combinan, a partir de este trabajo en conjunto y origen del efecto sinérgico las propiedades mecánicas se benefician como sucedió en la resistencia al impacto Izod, principalmente para los nanocompositos reforzados con ONTC y OG. Este mecanismo híbrido ha sido reportado por otros autores que observaron mejoras sustanciales en propiedades como resistencia a la flexión, dureza y resistencia al impacto atribuidas a la combinación de NTC y nanodiamantes (ND) [43]. Algo importante de considerar es la presencia de regiones aromáticas tanto en los refuerzos 1D y 2D, estas regiones promueven la interacción de los nanomateriales mediante las interacciones π - π que estabiliza la dispersión mediante un atrapamiento de los refuerzos 1D en los materiales 2D, aunado a ello el OG ofrece una topología y sitios reactivos que conducen a un aseguramiento mecánico entre ellos y con ello una mejor interfase en los nanocompositos [49, 187].

En el caso de los nanocompositos multicapa (ML) se observaron menos diferencias en comparación de los nanocompositos MD, destacan las combinaciones NTC-OG 0.1-0.1 % peso ML que mostró un incremento en la resistencia la impacto de 17 % en comparación de la resina epóxica ML, un incremento de 6.5 % para la combinación NTC 0.1 % peso ML y la muestra OG 0.1 % peso ML con un incremento en la resistencia al impacto de 32.5 % (Figura 3-7). Estas modificaciones están influenciadas por el método en que sintetizaron los nanocompositos. Es decir, la interfase creada entre las capas actúa común reductor de la resistencia al impacto, además la sinergia creada indirectamente entre las capas de polímero y los materiales 1D y 2D es menos efectiva que la interacción directa observada en los nanocompositos multidimensión.

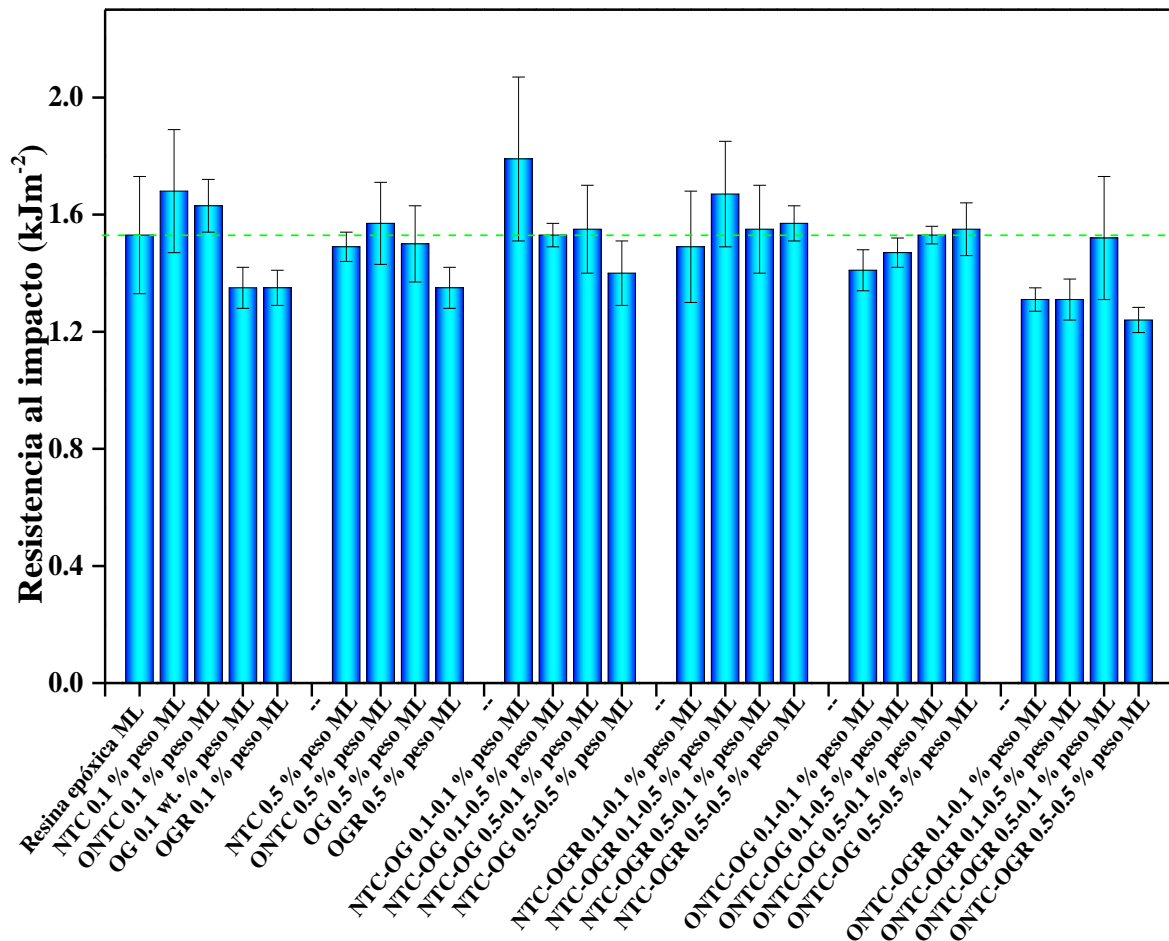


Fig. 3-7 Valores de la resistencia al impacto de los nanocompositos ML

3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO COMO HERRAMIENTA EN EL ANÁLISIS DE LA FRACTURA.

La Figura 3-8 a, muestra la superficie típica de un material frágil de baja absorción de energía de fractura y una baja tenacidad. Caracterizada por una superficie lisa y suave similar a un espejo, como se menciona en la literatura [188, 189], este tipo de superficie está directamente relacionada con la naturaleza de un material altamente entrecruzado, característica considerada una barrera para la deformación. Sin embargo, al agregarse estructuras como los NTC al mismo tiempo que la resistencia al impacto se incrementa considerablemente, se observan cambios notables en la superficie de fractura de los nanocompositos.

Las Figuras 3-8 b-h muestran los diferentes patrones de fractura en los nanocompositos. De acuerdo a la literatura los patrones típicos con formas de U y/o V, y ríos surgen a partir de las desviaciones del frente de fractura. En el caso de los nanocompositos, las nanoestructuras de carbono se encargan de desviar este frente de fractura mediante los mecanismos mencionados en la prueba de impacto, por lo que es necesaria una cantidad mayor de energía para propagar la fractura [130, 188]. Además, es importante considerar la longitud de los patrones producidos que son un indicativo del grado de deformación plástica a la fractura [132, 190]. Estas diferencias en los patrones de fractura se producen debido a las diferencias de la forma y tamaño en las nanoestructuras, interacción entre ellas y la interfase creada con la matriz [191].

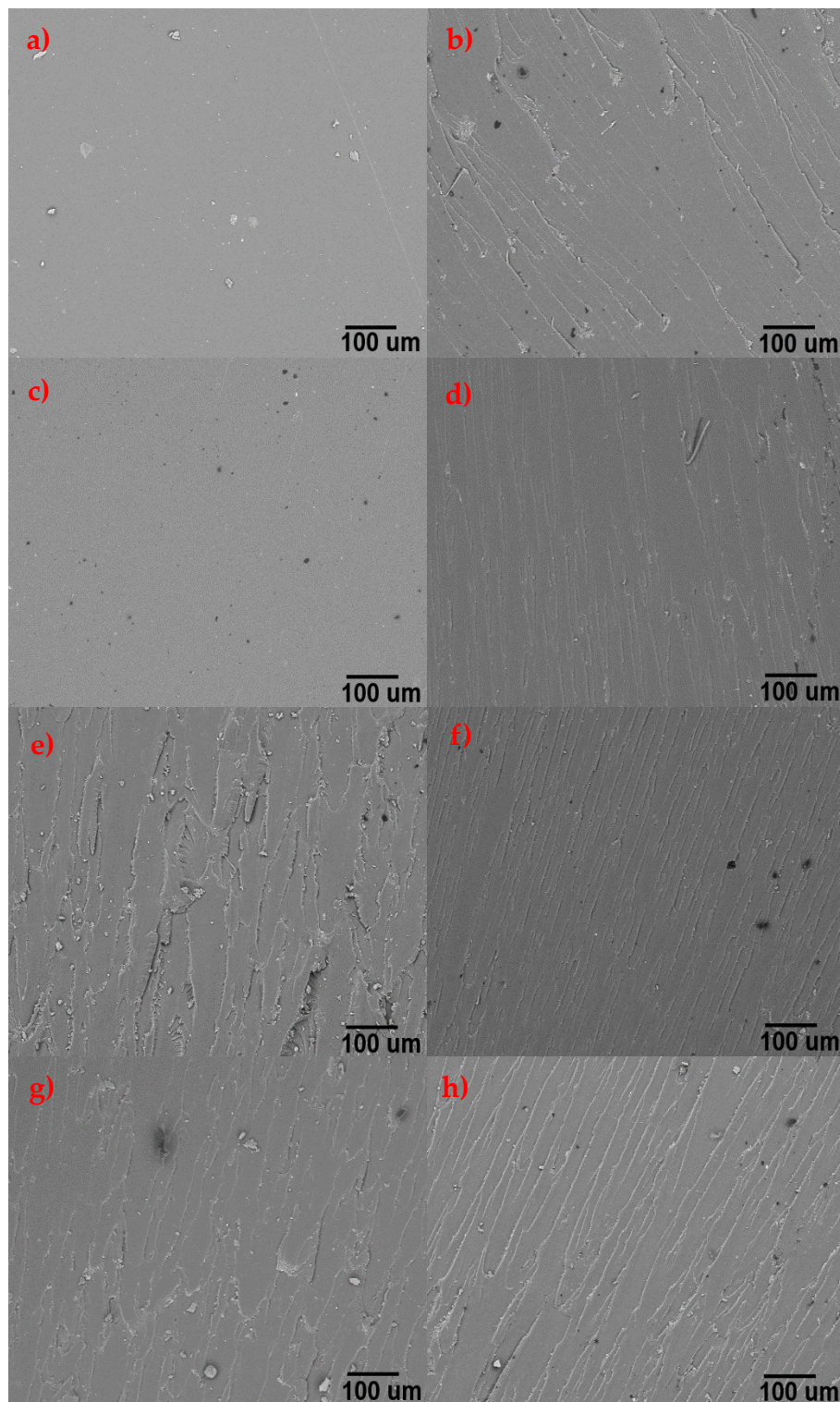


Fig. 3-8 Micrografías obtenidas por MEB de a) resina epóxica MD; b) OGR 0.5 % peso MD; c) NTC 0.1 % peso MD; d) ONTC 0.1 % peso MD; e) OGR 0.1 % peso MD; f) OG % peso MD; g) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; h) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD.

Las Figuras 3-8 c y d, muestran la superficie de fractura de los nanocompositos reforzados con materiales 1D. En la Figura 3-8 c, la superficie del nanocomposito NTC 0.1 % peso MD muestra una superficie suave equiparable a la de la resina epóxica MD, indicativo de una fractura frágil. A pesar de esta observación la muestra NTC 0.1 % peso MD mostro un incremento en el valor de resistencia al impacto. Esta mejora se relaciona con la alta relación de aspecto de los NTC debido a esto cuando interactúan con las cadenas poliméricas existe una restricción de movimiento en ellas, consecuencia del mecanismo de enclavamiento mecánico. Sin embargo, esta relación de aspecto en conjunto de la naturaleza sp^2 de estos materiales provoca aglomeraciones de los nanotubos como mencionan otros autores [192]. Por otro lado, la superficie de fractura de los nanocompositos ONTC 0.1 % peso MD (Figura 3-8 d) muestra claramente una superficie rugosa, así como patrones en forma de V y ríos, estos últimos con una longitud mayor a los 10 μm relacionado con una alta deformación a la fractura [190]. Estos resultados con los ONTC se atribuyen a la mejora de la interfase y dispersión obtenida como resultado de la presencia de los grupos funcionales oxigenados presentes en estos materiales.

En el caso de los materiales reforzados con nanomateriales de carbono 2D con bajas concentraciones ambos materiales (OG y OGR) exhibieron un mejor desempeño en la prueba de impacto en comparación de la resina epóxica MD. Las micrografías de la zona de fractura obtenidas de los nanocompositos OG 0.1 % peso MD y OGR 0.1 % peso MD muestran superficies con patrones intrincados y profundos, destaca la superficie del nanocomposito OG 0.1 % peso (Figura 3-8 f) que tiene patrones más sinuosos en comparación de su contraparte OGR 0.1 % peso MD (Figura 3-8 e) que indica una mejor dispersión de los nano-refuerzos [130]. La superficie de fractura de los nanocompositos con un alto de dispersión de los refuerzos se caracteriza no solo de numerosos patrones en forma de río, sino también a hilos y listones largos como se observa en la Figura 3-8f, lo que coincide con lo mencionado por otros autores como Tang y col. [132].

La superficie de fractura de los nanocompositos NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD (Figuras 3-8 g-h) presentan rasgos de un patrón promedio de las características observadas en los nanocompositos reforzados con un solo material. En el caso de la muestra ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD este efecto resulta más notorio (Figura

3-8 h), en estos materiales se presentan patrones de fractura de mayor longitud y profundidad, evidencia de la acción conjunta o efecto sinérgico de las geometrías y mecanismos de los materiales 2D (forma de plaquetas) y 1D (forma de fibra). Se ha reportado que la combinación de estas geometrías forma arreglos 3D que modifican la respuesta de fractura de los nanocompositos [36, 43], cuando estas nuevas nanoestructuras se conforman la energía necesaria para fracturar el material se incrementa como los resultados de la prueba Izod mostraron en este trabajo. Además, en las micrografías de NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD no se observan aglomerados en la superficie de fractura que podrían disminuir las propiedades del material. La morfología resultante en la superficie de fractura de estos materiales concuerda con lo descrito por otros autores [193-195], además de que los resultados evidenciaron que el efecto sinérgico depende de diferentes factores, sin embargo, la funcionalización y un método de dispersión adecuado favorece este fenómeno con las nanoestructuras en los nanocompositos.

La Figura 3-9 muestra las imágenes de la superficie de fractura de los nanocompositos multicapa. La superficie de fractura de la resina epóxica ML (Figura 3-9 a) muestra una superficie suave que indica una fractura frágil, de manera similar a los nanocompositos multidimensión [188, 189, 196].

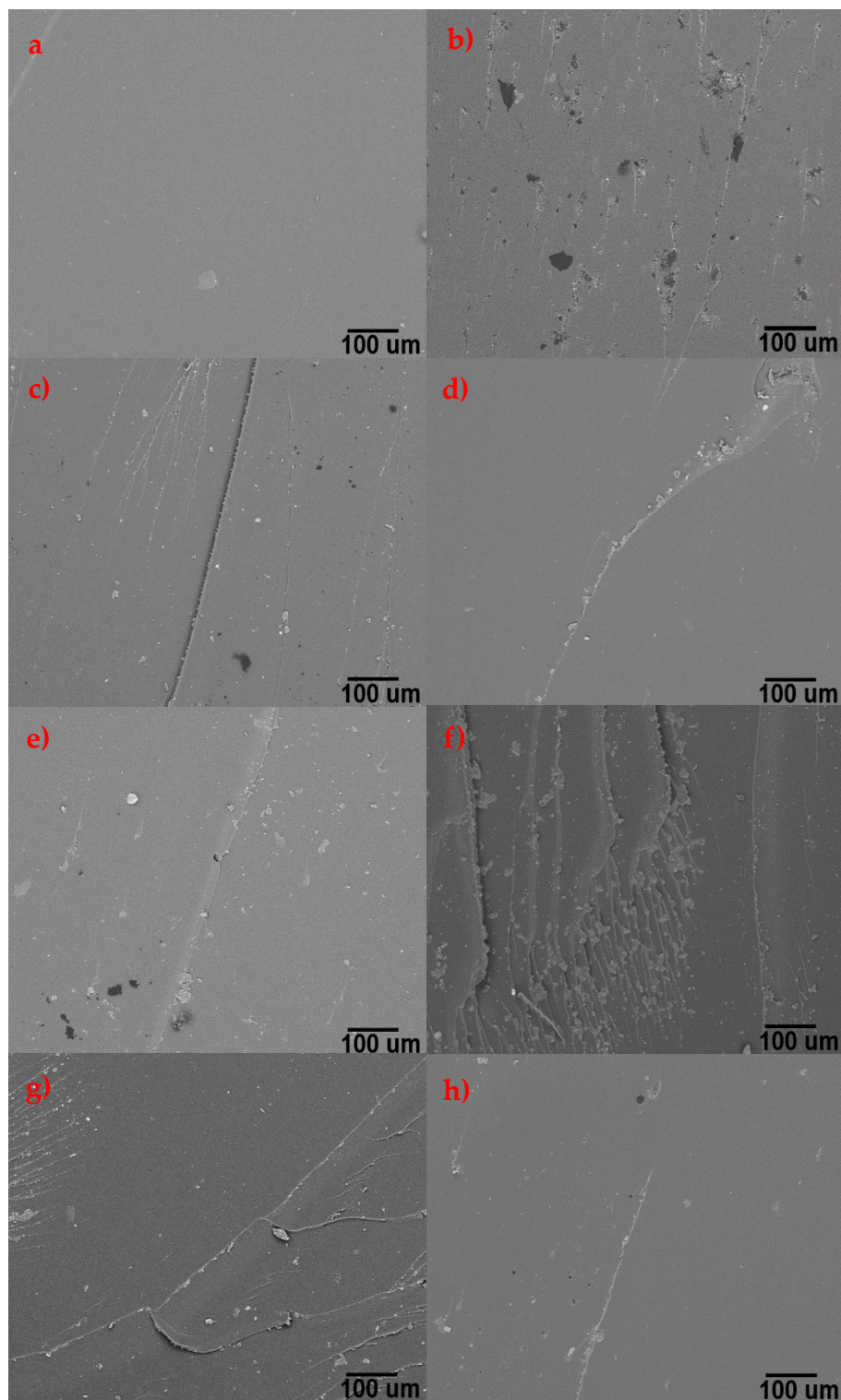


Fig. 3-9 Micrografías obtenidas por MEB de a) resina epóxica ML; b) OGR 0.5 % peso ML; c) NTC 0.1 % peso ML; d) ONTC 0.1 % peso ML; e) OGR 0.1 % peso ML; f) OG % peso ML; g) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML; h) ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML.

Las Figuras 3-9 b-h, corresponden a los nanocompositos reforzados con OGR 0.5 % peso ML; NTC 0.1 % peso ML; ONTC 0.1 % peso ML; e) OGR 0.1 % peso ML; f) OG % peso ML; g) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML; h) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso ML, respectivamente. En estas imágenes, se observan algunos patrones de río distribuidos sobre la superficie de fractura, que en comparación de los nanocompositos MD aparecen en menor cantidad. Este tipo de superficie se atribuye a la pobre interacción entre los refuerzos y la matriz, así también en este caso es posible relacionarlo con la cantidad de resina y amina utilizada en cada una de las capas de los nanocompositos. Estos resultados concuerdan con lo observado en las pruebas de impacto, donde en la mayoría de los nanocompositos obtuvieron un valor de la resistencia al impacto menor al de la resina epóxica ML. A excepción de algunos materiales donde las mejoras fueron mínimas como en el caso de los nanocompositos NTC-OG 0.1-0.1 % peso ML. Este comportamiento se atribuye al método de síntesis, como se mencionó anteriormente. Por otro lado, en la Figura 3-9 b, f, g, correspondientes a la superficie de fractura de los nanocompositos OGR 0.5 % peso ML; OG 0.1 % peso ML y NTC-OGR 0.1-0.1 % peso, se observan algunas regiones con patrones en forma de U y ríos. Esto indica una mejor dispersión e interacción de los refuerzos con la matriz [197]. Sin embargo, a pesar de la presencia de estos patrones ningún nanocomposito obtuvo un valor en la resistencia al impacto mayor en comparación de la resina epóxica ML.

3.2.5 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO

3.2.5.1 ANÁLISIS DEL ESTADO VÍTREO DE LOS NANOCOMPOSITOS MD

En la Figura 3-10 se muestra el módulo de almacenamiento (E') como un reflejo de la respuesta mecánica-dinámica, en forma de rigidez y capacidad de carga de los nanocompositos en el estado vítreo [198].

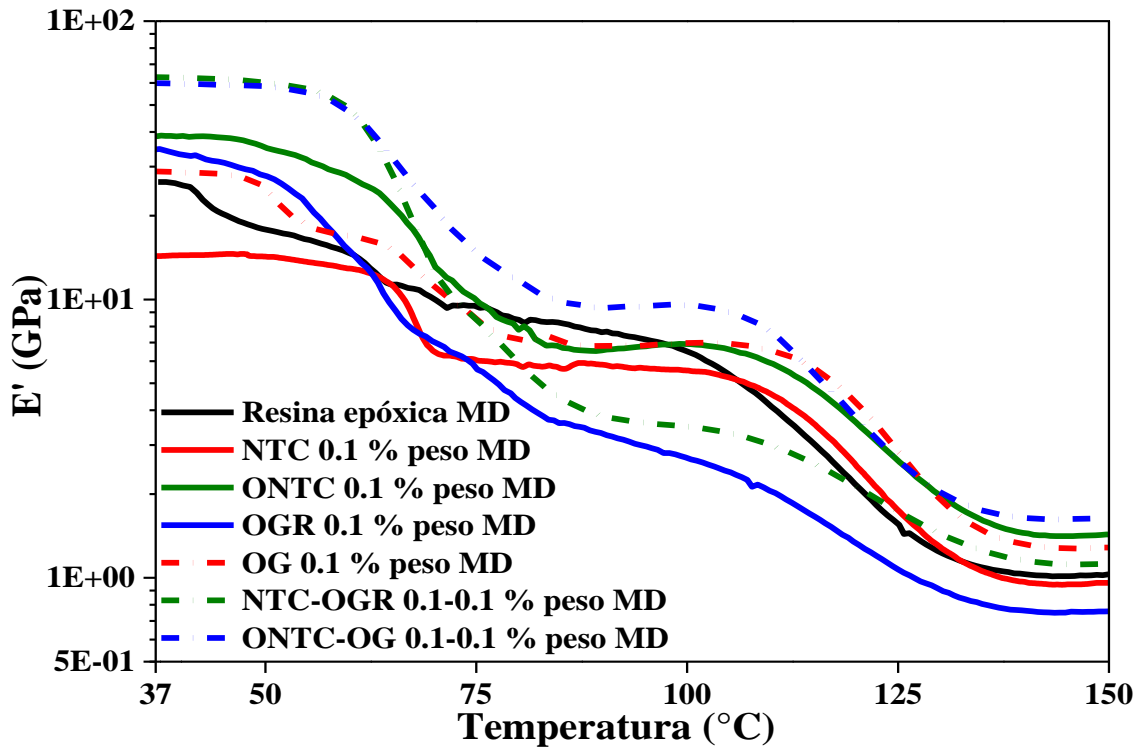


Fig. 3-10 Termograma DMA de Módulo de almacenamiento contra temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD

Los resultados observados en la Figura 3-10 muestran comportamientos distintos a la resina epóxica MD de los nanocompositos multidimensión, como producto de la adición de las nanoestructuras. Primero, es importante resaltar el incremento sustancial del E' en la muestra ONTC 0.1 % peso MD en comparación de la resina epóxica MD, este nanocomposito mostró un incremento de $\approx 46\%$ en el valor de E' (el valor de E' de la resina epóxica y el nanocomposito ONTC 0.1 % peso MD fueron de ≈ 26.42 GPa y ≈ 38.59 GPa respectivamente). Los resultados son atribuidos a una mejor afinidad entre los ONTC después de los procesos de oxidación y la matriz, que como se comentó en la prueba Izod desata no solo interacciones secundarias sino también enlaces covalentes podrían llevarse a

cabo [78, 199]. De acuerdo con lo anterior, la adhesión en la interfase incrementada, se refleja como una mayor restricción del movimiento de las cadenas poliméricas y con ello un material de mayor rigidez que la resina epóxica MD.

En contraste a los resultados obtenidos en los materiales 1D oxidados, el nanocomposito NTC 0.1 % peso MD exhibió una disminución del 46 % en el E' en comparación de la resina epóxica MD con un valor de 14.31 GPa (Figura 3-10). Este comportamiento adverso a lo que se podría pensar se atribuye a la superficie inerte de los NTC debido a su configuración electrónica que influye directamente en la humectabilidad del refuerzo [200], así también el porcentaje agregado de los nanotubos se relaciona con el área total por unidad de volumen disponible para crear interfases [201], que no es suficiente con esta concentración para obtener mejoras en las propiedades mecánicas en el caso de este trabajo y con el método de dispersión descrito en la metodología. Sin embargo, si la cantidad de NTC se incrementa y la dispersión es adecuada, los nanocompositos mejoran en el E' como en el caso de la muestra NTC 0.5 % peso MD. Esta tendencia fue observada por Gu y col. [202] quienes a pesar de no obtener valores más altos de E' en el “plateau” del estado vítreo, en comparación de la matriz utilizada, obtuvieron un desplazamiento en la caída del E' hacia temperaturas más altas con porcentajes de refuerzo entre 0.5-0.8 % peso de NTC. Lo que se interpreta como una mayor restricción del movimiento de cadenas poliméricas [202, 203].

Wang y col. [204] realizaron pruebas de DMA en nanocompositos reforzados con nanotubos de carbono funcionalizados con N_2 (N_2 -NTC), en este estudio consideran la T_g como un reflejo del grado de entrecruzamiento del polímero. Después del DMA encontraron cambios significativos en las propiedades mecánicas de los nanocompositos obtenidos, el mejor desempeño lo obtuvo el nanocomposito con una baja concentración de refuerzo (0.3 % peso). Estos resultados concuerdan con lo reportado en nuestro caso, donde una baja concentración de refuerzo oxidado (nanocomposito ONTC 0.1 % peso MD), exhibió el mejor desempeño para los refuerzos 1D en cuestión del E' .

En el caso de una carga mayor como en los nanocompositos NTC 0.5 % peso MD y ONTC 0.5 % peso MD, la respuesta observada corresponde a un incremento y disminución del E' respectivamente. En primer lugar, los nanocompositos NTC 0.5 % peso MD exhibieron un incremento en el E' al mismo tiempo que la densidad de entrecruzamiento se acerca al valor tomado como referencia u obtenido de la resina epóxica MD como se muestra en la Tabla 3-2. Segundo, en el caso del nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD, el valor de E' estuvo por debajo de la resina epóxica MD, al mismo tiempo que la v_e , disminuyó, por lo que se infiere que los grupos funcionales oxigenados intervienen en el entrecruzamiento de la resina, y en consecuencia la v_e , como se ha comentado por otros autores [202, 205].

Tabla 3-2 Parámetros obtenidos en el DMA de los nanocompositos multidimensión.

Muestra	E' a temperatura ambiente (GPa)	% Incremento en E' a temperatura ambiente	Pico 1 T_{gp} (°C)	Pico 2 $T_{g\infty}$ (°C)	V_e Densidad de entrecruzamiento (mol·m ⁻³)
Resina epóxica MD	26.42	No aplica	84	115	0.097
NTC 0.1 % peso MD	14.31	-46	90	121	0.090
ONTC 0.1 % peso MD	38.59	46	86	122	0.135
OG 0.1 % peso MD	28.74	9	89	125	0.121
OGR 0.1 % peso MD	34.72	31	86	122	0.072
NTC 0.5 % peso MD	28.81	9	81	109	0.064
ONTC 0.5 % peso MD	24.03	-9	80	117	0.033
OG 0.5 % peso MD	30.65	16	76	128	0.058
OGR 0.5 % peso MD	18.97	-28	81	127	0.063
NTC-OG 0.1-0.1 % peso MD	32.98	25	77	118	0.045
NTC-OG 0.1-0.5 % peso MD	26.25	-0.6	83	124	0.126

NTC-OG 0.5-0.1 % peso MD	19.43	-26	83	121	0.127
NTC-OG 0.5-0.5 % peso MD	25.81	-2	80	125	0.155
NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD	62.86	138	83	112	0.106
NTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD	26.79	1.4	85	126	0.147
NTC-OGR 0.5-0.1 % peso MD	31.49	19	80	117	0.138
NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD	32.46	23	83	124	0.102
ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD	59.89	127	86	118	0.155
ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD	38.05	44	93	121	0.159
ONTC-OG 0.5-0.1 % peso MD	47.25	79	89	122	0.145
ONTC-OG 0.5-0.5 % peso MD	21.14	-20	86	117	0.143
ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD	36.5	38	84	120	0.126
ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD	50.49	91	87	120	0.146
ONTC-OGR 0.5-0.1 % peso MD	25.7	-3	75	100	0.097
ONTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD	39.13	48	84	99	0.082

Nota1: Los porcentajes de E' con valor negativo indican un descenso en comparación del valor de la resina epóxica MD.

Nota 2: La T_g se obtuvo a partir de la señal de la Tan Delta

En lo que respecta a las nanoestructuras 2D mostraron un mejor desempeño en el E' cuando el polímero se reforzó con OGR (Figura 3-10); estos resultados están relacionados con la restauración del carácter sp^2 en las capas gráficas después de la reacción de reducción y las interfases creadas con la matriz polimérica. Después de la reducción, la rigidez y dureza, características de los materiales con una configuración electrónica sp^2 se restablecen [130]. Estas propiedades se transfieren a la matriz cuando se somete a esfuerzos sinusoidales como en el caso del DMA, reflejándose en la rigidez del material como en la muestra OGR 0.1 % peso MD con un E' de 34.72 GPa que es aproximadamente 31 % mayor que la matriz epóxica MD y 20 % mayor que el nanocomposito OG 0.1 % peso MD. Ferreira y col. [145] menciona que la adición de nanoestructuras 2D funcionalizadas o no,

mejoran las propiedades viscoelásticas de una matriz epóxica. Debido a la interfase entre refuerzo-matriz que contribuye a disipar los esfuerzos externos mediante la fricción generada entre refuerzos y matriz-refuerzo.

Los nanocompositos NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD exhibieron la mejor respuesta en el E' durante el DMA. La Tabla 3-2 muestra un resumen con los parámetros de los nanocompositos multidimensión (así también para complementar el análisis en el anexo 1 se encuentran los termogramas del DMA del resto de nanocompositos MD y nanocompositos ML evaluados en este trabajo de investigación). Los valores de E' de los nanocompositos NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD son de 68.82 GPa (138 % mayor que la resina epóxica MD) y 59.89 GPa (127 % mayor que la resina epóxica MD) respectivamente. Este comportamiento de los materiales, se atribuye al hecho del efecto sinérgico observado en las pruebas de impacto, originado por las nano-arquitecturas 3D compuestas por la estructura plana de los materiales 2D y la morfología similar a una fibra de los materiales 1D [7], este efecto sinérgico coincide con lo reportado por otros autores en los que la presencia de este tipo de ensamblajes a partir de dos nanoestructuras, mejora las propiedades finales de los nanocompositos [6, 7, 29, 32-49]. Cuando los nanotubos se adicionan a la matriz al mismo tiempo que los refuerzos 2D, las nanoestructuras 1D interfieren en el apilamiento de los materiales 2D [35], por lo que existe una mayor área disponible para la creación de interfases matriz-refuerzo. Además, las interacciones π - π entre estos materiales agregan un efecto de restricción sobre las cadenas poliméricas [183], que se refleja sustancialmente en la rigidez de los nanocompositos como se observa en las curvas del E' en la Figura 3-10. Estos resultados en los materiales se correlacionan con un alto grado de dispersión [206], debido a que, con una baja cantidad de refuerzo el E' obtuvo mejoras considerables. Adicionalmente, el rol desempeñado por los grupos funcionales como agentes compatibilizantes al promover interacciones que mejoran la interfase, se refleja en el material final como una mayor rigidez, este efecto se enfatizó en las mezclas reforzadas con ONTC.

En el caso de la Figura 3-11 muestra el E' de la resina epóxica MD y los nanocompositos ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD; ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD; ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD. En todos los casos se observa un valor mayor en los “plateau” vítreo y gomoso en comparación de la resina epóxica MD. Estos resultados evidencian una mayor restricción de las cadenas poliméricas como resultado de la incorporación de los materiales 1D y 2D en la matriz polimérica y en consecuencia una mayor rigidez [132]. Sin embargo, se observa en el caso de los nanocompuestos ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD, que cuando se agrega una cantidad mayor de refuerzo 2D (OG) el E' disminuye, debido a que el efecto sinérgico se inhibe cuando la cantidad de refuerzo 2D se incrementa, atribuido a la aglomeración de los materiales de carbono como menciona Montazeri y col. [206]. A pesar de esta respuesta el valor de E' para el nanocomposito ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD es mayor en comparación del E' de la resina epóxica.

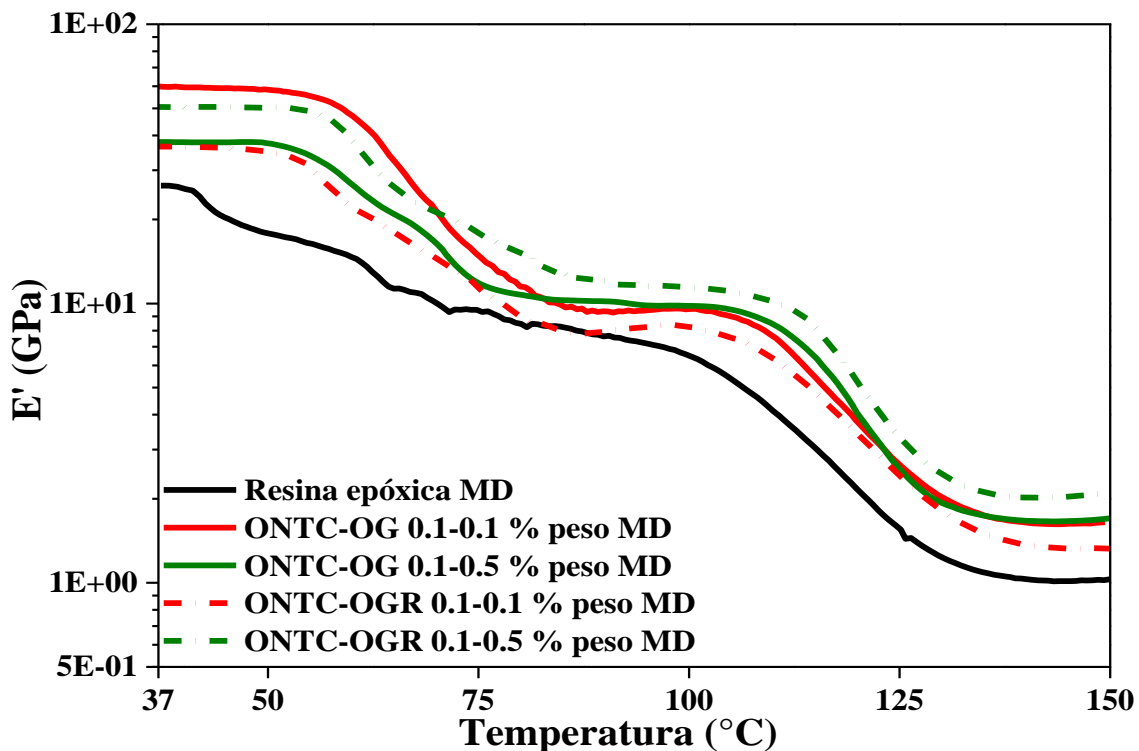


Fig. 3-11 Termograma DMA de Módulo de almacenamiento contra temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD con 0.1- 0.1 % y 0.1-0.5 % peso de refuerzo 1D y 2D respectivamente

Respecto a los nanocompositos ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD (Figura 3-11), el comportamiento es contrario a los nanocompositos con los dos refuerzos oxidados (ONTC y OG). Es decir, para el nanocomposito ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD se observa mejora del 38 % en el E' en comparación de la resina epóxica. Sin embargo, cuando a la mezcla se agrega una cantidad mayor de OGR el incremento en comparación de la resina epóxica es del 91 %. Este comportamiento en las propiedades termo-mecánicas de los nanocompositos depende de parámetros como la dispersión alcanzada de los refuerzos; la cantidad de refuerzo agregado; características geométricas del refuerzo (dimensión) e interfases generadas entre el polímero y los refuerzos, así como refuerzo-refuerzo de acuerdo a lo reportado por Gu y col. [202] y Liu y col. [207]. A partir de estas características se infiere que en el caso de los ONTC el efecto sinérgico se favorece con cargas bajas de OG, no así para el OGR que evidencia módulos de almacenamiento mayores, cuando se agrega un porcentaje mayor de refuerzo a la mezcla con ONTC. Este comportamiento se repite cuando la cantidad de ONTC agregados (0.5 %) se incrementa, como se puede observar en la Tabla 3-2 para los nanocompositos ONTC-OG 0.5-0.1 % peso MD; ONTC-OG 0.5-0.5 % peso MD; ONTC-OGR 0.5-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD (los termogramas de estos materiales se incluyen en la sección de anexos).

Como se muestra en la Tabla 3-2 la densidad de entrecruzamiento (v_e) de la resina epóxica MD se modificó como resultado de la adición de las nanoestructuras de carbono. v_e se relaciona proporcionalmente al módulo “gomoso”, indicio de la respuesta elástica en esta zona de los materiales. v_e se calculó de acuerdo a lo reportado en la literatura [205, 208-210], donde E es el mínimo en el E', T es la temperatura en el “plateau gomoso” y R la constante ideal de los gases.

$$v_e = \frac{E'}{3RT} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

Para la resina epóxica se calculó un valor de $v_e=0.097 \text{ mol/m}^3$. Este valor de v_e se incrementó en el caso de los materiales oxidados, como lo demuestran los valores de ONTC 0.1 % peso MD y OG 0.1 % peso MD (Tabla 3-2). Sin embargo, cuando los materiales prístinos como los NTC o el OGR (dado el proceso de reducción, se considera que la mayoría de grupos funcionales fueron removidos) se agregaron en el caso de las concentraciones 0.1 % (nanocompositos NTC 0.1 peso MD y OGR 0.1 % peso MD) el valor de v_e disminuyó. Por lo tanto, esta tendencia en los nanocompositos y v_e se relaciona no solo con el hecho de que enlaces covalentes entre la matriz y los refuerzos alteran el entrecruzamiento de la matriz como lo mencionan algunos autores [202, 205], sino también con las interacciones entre las cadenas poliméricas y los nanomateriales que las rodean, como se corroboró en la espectroscopia Raman.

En la Figura 3-12 se muestran los E' y las v_e de los nanocompositos MD. En el caso de los materiales reforzados con una sola nanoestructura no se observa una correspondencia entre los valores del E' a temperatura ambiente y la v_e . Sin embargo, cuando se agregan las nanoestructuras de carbono 1D y 2D a la matriz epóxica, existe una tendencia hacia valores mayores de v_e en comparación de la resina epóxica, al mismo tiempo que el E' a temperatura ambiente se incrementa.

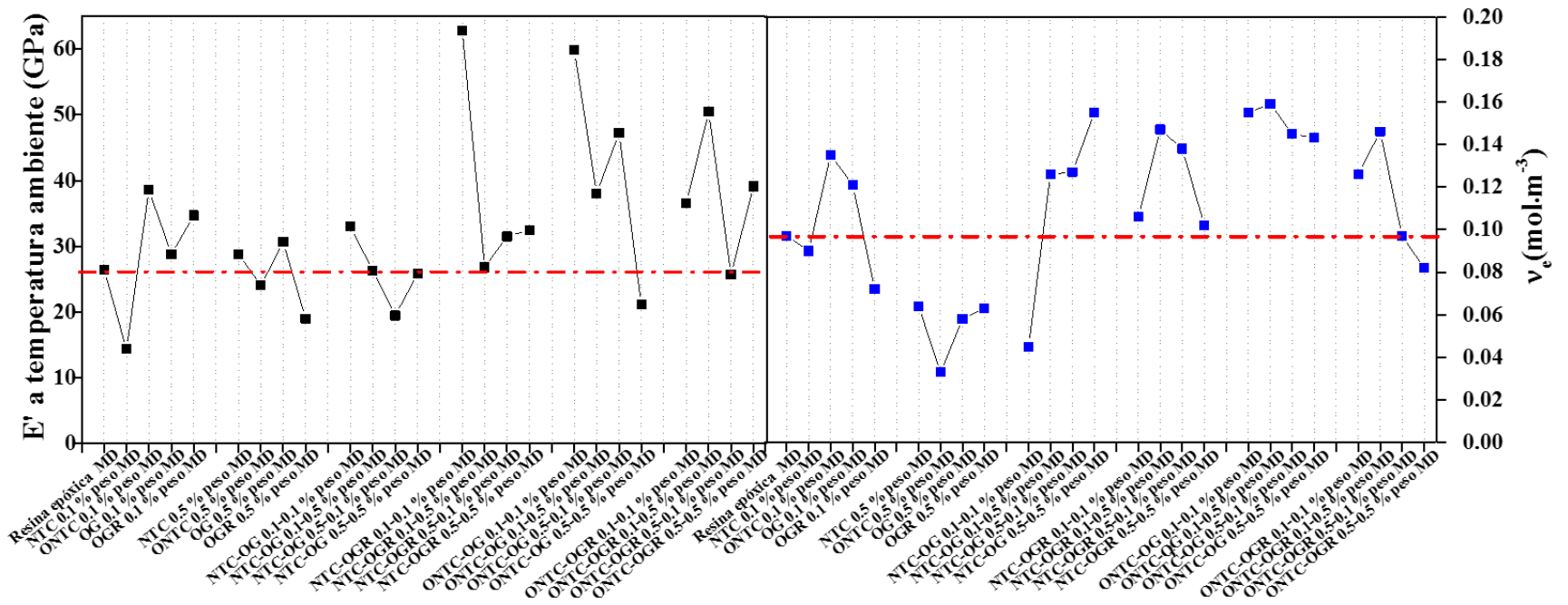


Fig. 3-12 Módulo de almacenamiento y densidad de entrecruzamiento la resina epóxica MD y los nanocompositos MD

En la Figura 3-12 se observa para los nanocompositos NTC-OG 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD que los valores de v_e son menores en comparación de la resina epóxica MD, sin embargo, los E' de estos materiales están por arriba del valor de la matriz polimérica. En este sentido, es posible atribuir estas diferencias al tipo de interacciones predominantes en estos materiales, que de acuerdo a la naturaleza sp^2 en los NTC y el OGR interaccionan con la matriz mediante enlaces $\pi-\pi$ como lo menciona Sharma y col. [211]. En el caso del nanocomposito ONTC-OG 0.5-0.5 % peso MD la cantidad agregada de nanomateriales en la matriz, probablemente ocasiona aglomeraciones. Por lo que, a pesar de un alto grado de entrecruzamiento debido a la presencia de los grupos funcionales oxidados capaces de reaccionar con la matriz [102, 110, 118, 184, 212], la rigidez de este material experimenta un efecto adverso en comparación del resto de nanocompositos reforzados con ONTC-OG. Adicionalmente los grupos funcionales presentes en los materiales de refuerzo del nanocomposito ONTC-OG 0.5-0.5 %, peso MD, producen un consumo excesivo del agente de curado como lo menciona Shen y col. [49], que aparentemente no afecta la v_e para el nanocomposito ONTC-OG 0.5-0.5 %, peso MD de acuerdo a los valores en la Tabla 3-2. Sin embargo, cabe la posibilidad de un entrecruzamiento concentrado en las aglomeraciones de los refuerzos, con mayor densidad en las vecindades de los refuerzos como lo menciona Naebe y col. [213], lo que provoca una reticulación heterogénea de la red entrecruzada del polímero [205], reflejándose en las propiedades termo-mecánicas.

Por otro lado, el resto de los nanocompositos MD sugieren que la conjunción de tipo y cantidad de refuerzo agregado en cada caso para los nanocompositos con estructuras híbridas, incrementa la rigidez de los nanocompositos en comparación de la resina epóxica MD, debido al efecto sinérgico originado. Estos resultados concuerdan con Araby y col. [41] quienes reportaron mejoras de hasta 338 % para el E' en una matriz elastómerica al usar NTC y OGR (reducido mediante un proceso térmico), así como con Im & Kim [35] que utilizaron un método de síntesis basado en la difusión de la matriz epóxica utilizada, a través de una tableta compuesta de estructuras híbridas de NTC y OG, previamente ensambladas mediante una dispersión en disolución acuosa. En ambos casos las propiedades termo-mecánicas alcanzaron un mejor desempeño como resultado de la adición de dos refuerzos de carbono con dimensiones diferentes.

Algunos autores relacionan un alto grado de entrecruzamiento en las resinas epóxicas con incrementos en las propiedades como dureza, modulo elástico y resistencia química. Sin embargo, con efectos negativos como bajo desempeño mecánico en propiedades de resistencia al impacto, resiliencia y elongación a la fractura [64]. A pesar de esto y de acuerdo a los resultados en las propiedades mecánicas y termo-mecánicas de los nanocompositos como ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD, se muestra que la adición de dos nanoestructuras de carbono, permite mejoras tanto en la resistencia la impacto como en el E' simultáneamente, con un mayor grado de entrecruzamiento en comparación de la matriz. Este balance en los resultados se liga con el efecto sinérgico obtenido de la adición de las dos nanoestructuras en la resina, así como las interacciones en particular para cada nanoestructura.

3.2.5.2 ANÁLISIS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS NANOCOMPOSITOS MD

La temperatura de transición vítrea (T_g) se calculó a partir de pico del factor de perdida ($\tan \delta$) mediante la relación E''/E' . La T_g se encuentra dentro de un intervalo de valores entre 0 (solido elástico ideal) a 1 (liquido ideal) y representa la relación entre la energía disipada y la energía almacenada en cada ciclo de deformación en el DMA [79, 214]. En el Termograma de la Figura 3-13, se observan las curvas de amortiguamiento ($\tan \delta$) para la resina epóxica MD y los nanocompositos NTC 0.1 % peso MD; ONTC 0.1 % peso MD; OGR 0.1 % peso MD; OG 0.1 % peso MD; NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD. La $\tan \delta$ exhibe dos picos el primero que corresponde a una T_g del material parcialmente curado (T_{gp}) y el segundo al material completamente curado ($T_{g\infty}$) [184]. Los valores obtenidos en cada uno de los picos se muestran en la Tabla 3-2 y fueron obtenidos mediante la deconvolución de la $\tan \delta$, con la finalidad de definir con precisión los valores de la T_g .

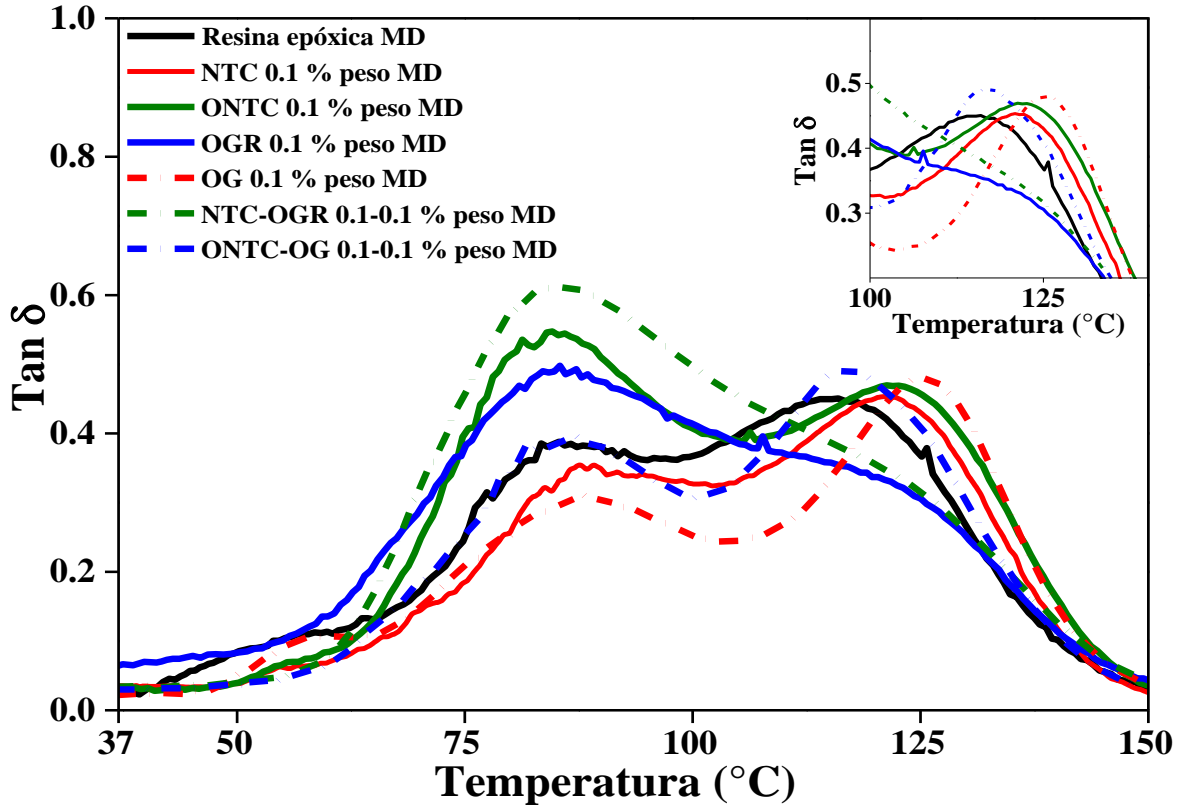


Fig. 3-13 Termograma DMA $Tan \delta$ vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD reforzados con materiales 1D y 2D y sus combinaciones.

Como se comentó anteriormente en la Figura 3-13, todas las curvas de la $Tan \delta$ presentan dos picos que de acuerdo a la literatura se atribuyen a la red entrecruzada que después del curado presenta un grado significativo de heterogeneidad. Debido posiblemente a variaciones en el peso molecular en el monómero utilizado, un mezclado irregular con el agente entrecruzante o la presencia precursores con diferentes funciones químicas capaces de influenciar la reacción de entrecruzamiento [79, 110], ocasionan la aparición de una segunda fase en un polímero como lo es la resina epóxica MD y los nanocompositos MD. Adicionalmente, a lo comentado en las líneas anteriores, Starkova y col. [212], reportan que la presencia de los refuerzos nanométricos produce una coexistencia de regiones microestructurales plastificadas y no-plastificadas en los nanocompositos que resulta en un sistema heterogéneo. Así también la presencia de humedad en los materiales influye debido a la desorción y distribución heterogénea debido a volumen libre residual del agua, que influyen en el análisis.

Por otro lado, Monteserín y col. [184] atribuyen esta segunda fase a un proceso de curado complementario en los materiales. Debido a que la temperatura de curado utilizada en su investigación (90 °C), para la síntesis de nanocompositos de matriz epóxica y refuerzos en forma de OG y OGR fue insuficiente para un curado total. Por lo que durante las pruebas de DMA al alcanzar una temperatura de 100 °C donde los nanocompositos entran a una región de transición vítrea, que complementa el proceso de reticulación. Es decir, el calor suministrado en el análisis provee la movilidad molecular suficiente para reiniciar el proceso de curado hasta que es completado en su totalidad. Este comportamiento resulta en una curva de $\text{Tan } \delta$ que exhibe dos picos atribuidos a una transición vítrea parcial y total respectivamente como se menciona en el estudio.

Como se observa en la Figura 3-13 en la mayoría de los casos la $T_{g\infty}$ se desplazó hacia temperaturas mayores en comparación de la resina epóxica MD. Una disminución en la altura del pico de la T_g , así como un desplazamiento hacia una temperatura más alta, se relaciona con una disminución en el movimiento de las cadenas poliméricas causado por la restricción de los refuerzos en la matriz cuando la temperatura se incrementa [212, 215]. Por ejemplo, los nanocompositos NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD mostraron la $T_{g\infty}$ más alta y la menor altura en el pico del factor de pérdida, respectivamente. Ambos resultados se interpretan como una mejor estabilidad térmica y un efecto de mayor rigidez producto de la adición de los nanomateriales de carbono a la matriz [216], este efecto se demostró con los valores de E' de estos nanocompositos al obtener un E' de al menos dos veces el valor de la resina epóxica MD.

En lo que respecta para los nanocompositos reforzados con una sola nanoestructura, se observa desplazamientos en los valores de la $T_{g\infty}$ hacia temperaturas mayores en comparación de la resina epóxica MD. En el caso de los refuerzos oxidados como los ONTC y el OG los desplazamientos son de 7 y 10 °C respectivamente. Esto se atribuye a las interacciones primarias que se llevan cabo entre la matriz y los refuerzos con grupos funcionales, como lo mencionan algunos autores [184, 213, 215]. Ma y col. [214] reportaron mejoras en el desempeño mecánico dinámico de una matriz epóxica al reforzarla con NTC y NTC funcionalizados con dos tipos de grupos colgantes (aminas y silicio). En los tres casos la adición de los NTC se reflejó como desplazamientos hacia temperaturas

mayores de la T_g en comparación de la matriz. Además, las curvas de la T_g de estos materiales exhiben la aparición de hombros, así como el ensanchamiento de la señal. Este comportamiento se atribuye a que en el caso de los NTC funcionalizados los grupos presentes en la superficie promueven la reacción de entrecruzamiento mientras existe una dispersión adecuada de los refuerzos. Así también, los enlaces covalentes formados incrementan la interfase lo que resulta en una mayor disipación de energía de estos materiales.

En el caso de los nanocompositos NTC 0.1 % peso MD y OGR 0.1 % peso MD la $T_{g\infty}$ exhibió incrementos de 6 y 7 °C respectivamente. Este efecto se asocia a las diferentes interacciones secundarias que se llevan a cabo entre la matriz y los refuerzos, que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas cuando se encuentran uniformemente dispersos [206]. Además, dado que los valores de v_e en ambos nanocompositos se mantuvieron por debajo del valor de la resina epóxica MD, se infiere que la reducción del movimiento de las cadenas de la resina se origina de las interacciones secundarias, como las fuerzas de Van der Waals [217, 218].

La Figura 3-14 muestra las curvas de la $\tan \delta$ de la resina epóxica y los nanocompositos ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD; ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD; ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso MD. Se observan desplazamientos en la $T_{g\infty}$ de estos nanocompositos hacia temperaturas mayores, atribuibles a la restricción de las cadenas poliméricas debido a la adición de dos nanoestructuras de carbono simultáneamente, lo que origina el efecto sinérgico y con ello la mejora del desempeño termo mecánico en los nanocompositos [35, 39, 183].

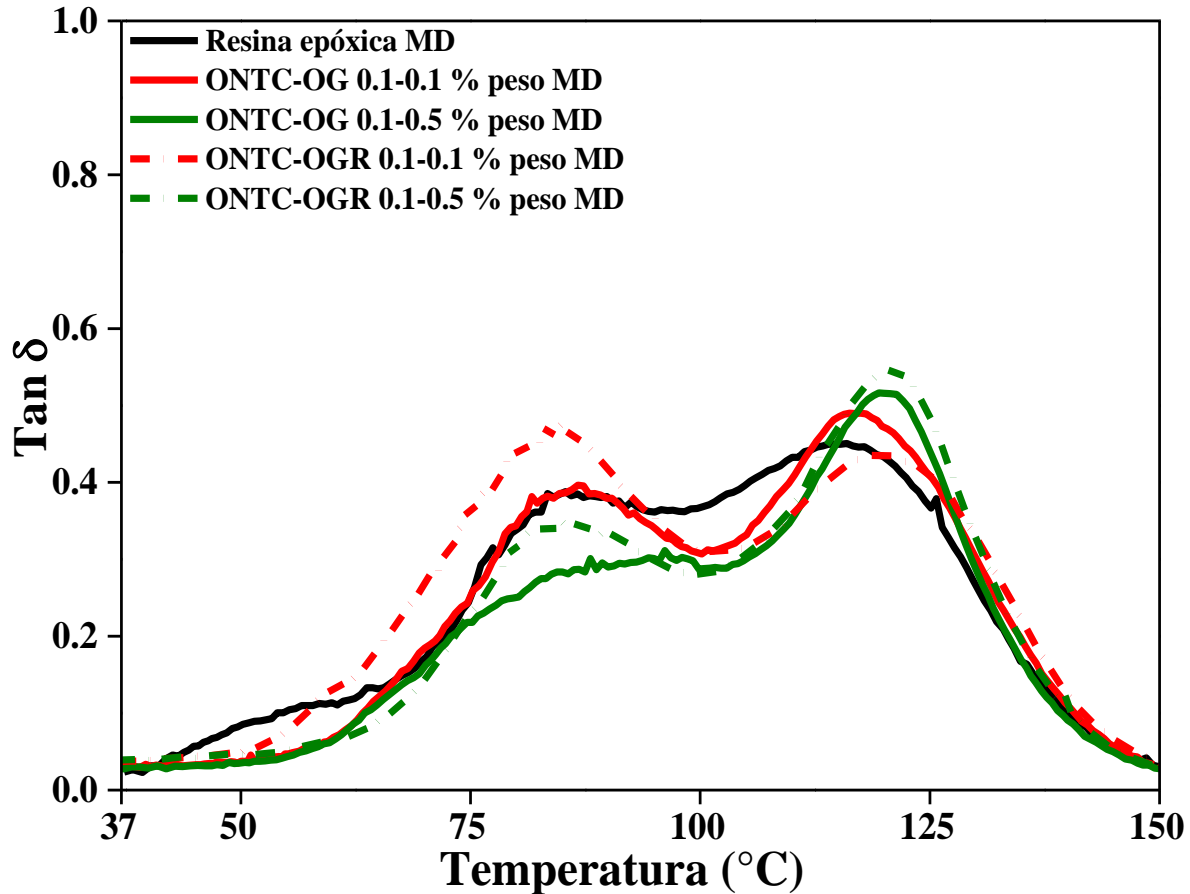


Fig. 3-14 Termograma DMA $\text{Tan } \delta$ vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD con 0.1-0.1 % y 0.1-0.5 % peso de refuerzo 1D y 2D respectivamente.

En la Figura 3-14 se observa para el nanocomposito ONTC-OG 0.1-0.5 % peso MD, el mayor desplazamiento en la $T_{g\infty}$, con un incremento de 6 °C en comparación del valor de la resina epóxica MD. Respecto de los nanocompositos reforzados con una sola nanoestructura como los ONTC y OG en los diferentes porcentajes adicionados a la matriz, los nanocompositos con nanoestructuras híbridas no solo mostraron desplazamientos en la $T_{g\infty}$ hacia temperaturas mayores, si no también E' mayores. A partir de esto se destaca la importancia de la funcionalización química de los materiales 1D, que no solo mejoró la compatibilidad con la matriz epóxica como se menciona en algunos reportes [14, 214]. Sino también favorece la dispersión de los materiales 2D, con lo que las propiedades viscoelásticas de los nanocompositos se favorecen, a raíz de las diferentes interacciones entre ambos refuerzos y refuerzos matriz, que no se observan para los nanocompositos donde se adiciona una sola nanoestructura.

La Figura 3-15 muestra una comparación entre la $T_{g\infty}$ y la densidad de entrecruzamiento de los nanocompositos MD. En el caso de los nanocompositos reforzados con una nanoestructura, se observa que la adición de un porcentaje de 0.5 % peso de refuerzo, provoca una disminución en la v_e , lo que coincide con algunos autores acerca del efecto de una mayor cantidad de refuerzo y su efecto en la v_e [219]. Sin embargo, de acuerdo a los valores de $T_{g\infty}$ en los nanocompositos con 0.5 % peso de refuerzo, existe una fuerte influencia de la dimensión de los refuerzos sobre la transición vítrea de los nanocompositos. En otras palabras, de acuerdo a los valores en la Tabla 3-2 en el caso de los refuerzos 1D la restricción de las cadenas disminuye en comparación de los materiales 2D, estos resultados coinciden con lo reportado por Tang y col. [132, 220]. Esto se deduce a partir de las diferencias en la geometría de los materiales, que en el caso de los materiales 2D, después de los reajustes de las cadenas en la región de transición vítrea, ofrecen una mayor área de interacción con la matriz polimérica [132], por lo que la restricción de las cadenas es mayor y en consecuencia el valor de la $T_{g\infty}$ se desplaza a temperaturas mayores. Gu y col. [202] atribuyen desplazamientos en la T_g hacia temperaturas mayores a un incremento del volumen de segmentos poliméricos confinados por los refuerzos. Es decir, durante el análisis de DMA, la relajación de estos segmentos experimenta numerosos sitios de confinamiento y en consecuencia la transición vítrea se desplaza a temperaturas mayores. A pesar de estos incrementos en la $T_{g\infty}$ el comportamiento en la región vítrea solo se benefició en el caso del OG al aumentar la rigidez.

En contraste a los nanocompositos reforzados con una nanoestructura de carbono los nanocompositos MD muestran sus $T_{g\infty}$ en temperaturas mayores al mismo tiempo que la v_e se incrementa en comparación de la resina epóxica MD. Este hecho señala que, la interacción de las nanoestructuras no solo permite un mejor entrecruzamiento del polímero, sino también una mayor restricción de las cadenas en la región de transición vítrea como resultado de la dispersión y mecanismos de refuerzo combinados en cada caso.

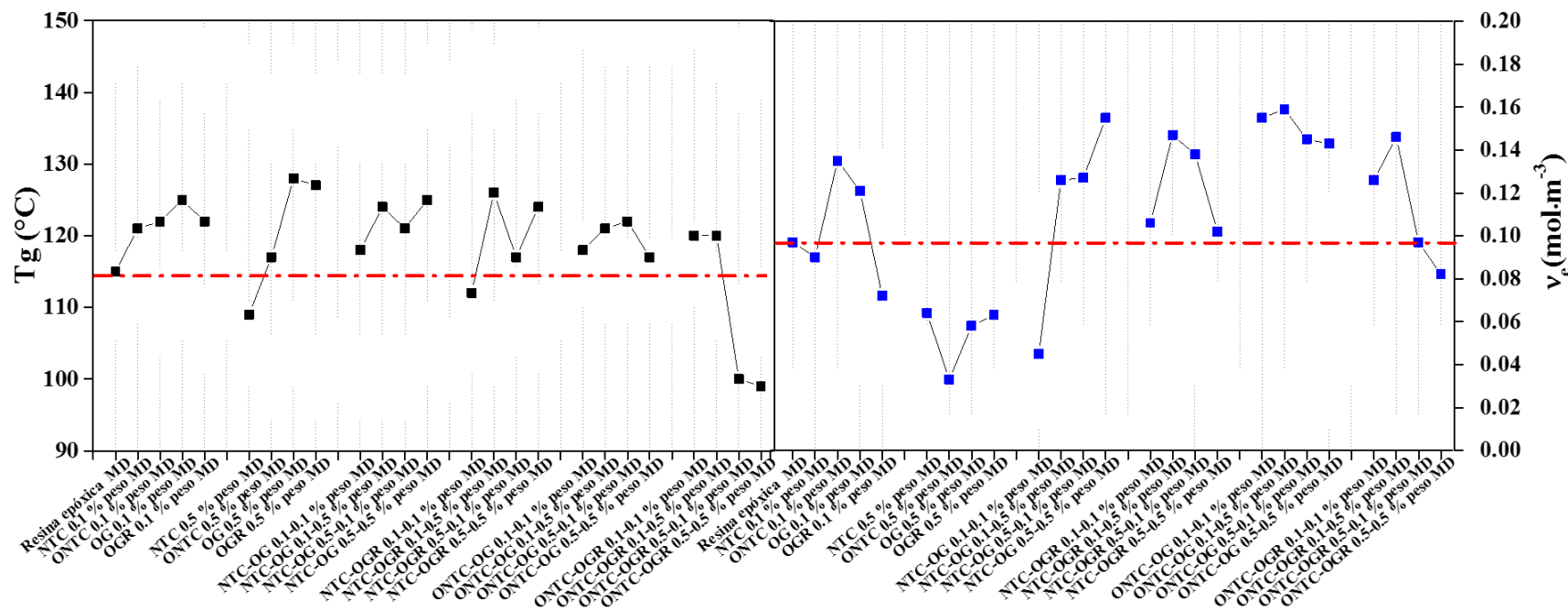


Fig. 3-15 Temperatura de transición vítrea final (T_{gp}) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD

En el caso de la T_{gp} (Figura 3-16), no se observa una influencia de la v_e , sobre la transición de los nanocompositos. Los valores de la T_{gp} exhibidos, se atribuyen a los reacomodos de las cadenas y al volumen libre remanente, que a medida que la temperatura existe un efecto de reacomodo de la estructura del polímero. Abdalla y col. [205], atribuyen al desplazamiento del “plateau gomoso” a cuestiones como efecto de refuerzo de las nanoestructuras, modificaciones en la densidad de entrecruzamiento y la restricción de la movilidad en las cadenas poliméricas debido a las interacciones polímero-refuerzo. Además, como se ha observado en los resultados y de acuerdo a otros reportes [103, 219, 221, 222] aun cuando el comportamiento vítreo (*plateau vítreo*) exhibe incrementos en la rigidez

no necesariamente existen incrementos de manera paralela a la región del “*plateau gomoso*” y con ello incrementos en la T_g . Con base en estas razones se explican las diferencias en las Figuras 3-15 y 3-16, de la $T_{g\infty}$ y T_{gp} y los valores del E' respectivamente.

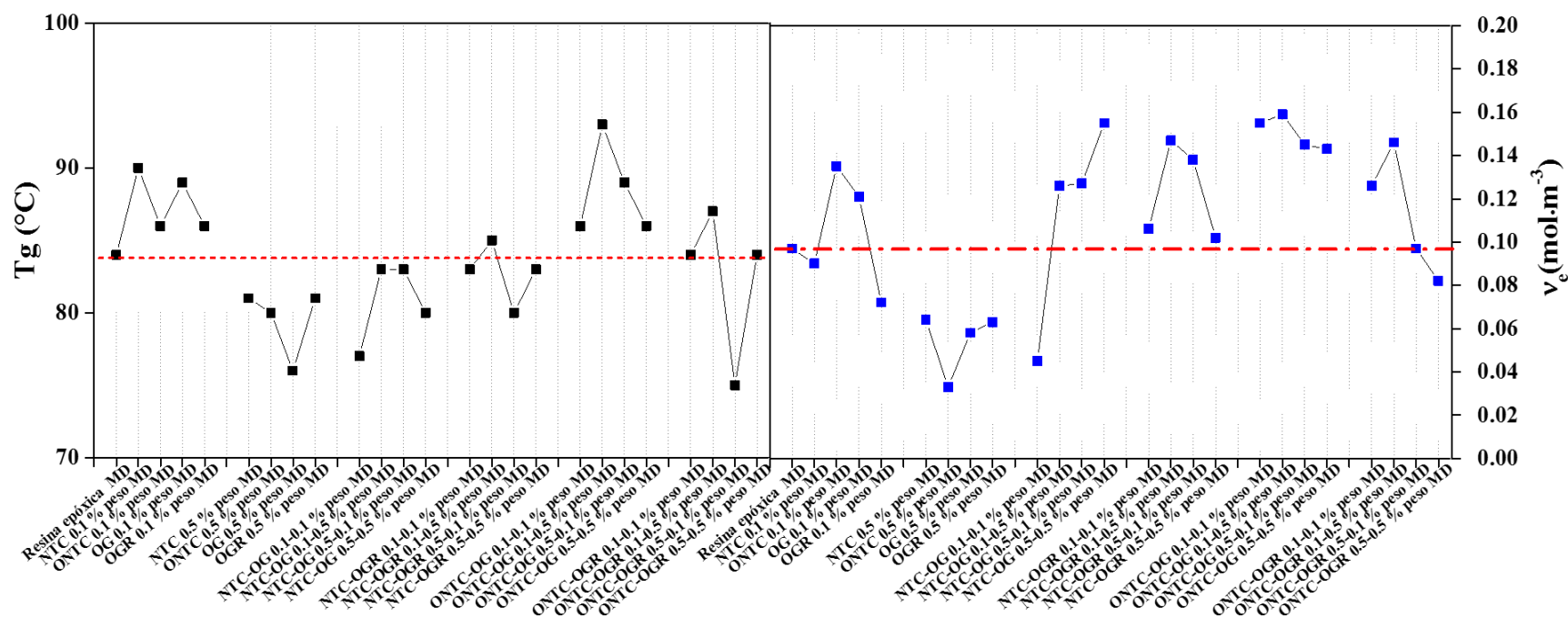


Fig. 3-16 Temperatura de transición vítrea parcial (T_{gp}) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD

3.2.5.3 ANÁLISIS DEL ESTADO VÍTREO DE LOS NANOCOMPOSITOS ML

En los nanocompositos multicapa, se obtuvieron mejoras notables en las propiedades termo-mecánicas de estos materiales, como se observa en la Figura 3-17, donde claramente en la mayoría de los casos el E' de los nanocompositos está por arriba del valor de la resina epóxica ML. Esta mejora en la respuesta termo-mecánica a pesar de la interfase que existe entre capas, se relaciona con la cantidad de masa usada en cada capa de material que favoreció la dispersión de los nanomateriales, factor determinante para las propiedades finales en los nanocompositos. Sobresale el valor de E' del nanocomposito ONTC-OG 0.1-0.1 % peso ML, que en el caso de los dos refuerzos utilizados en este material los grupos funcionales no solo favorecen la fragmentación de los aglomerados sino también la distribución uniforme, así como la afinidad con la matriz [223], resultados que concuerdan con lo obtenido en el caso de los nanocompositos MD.

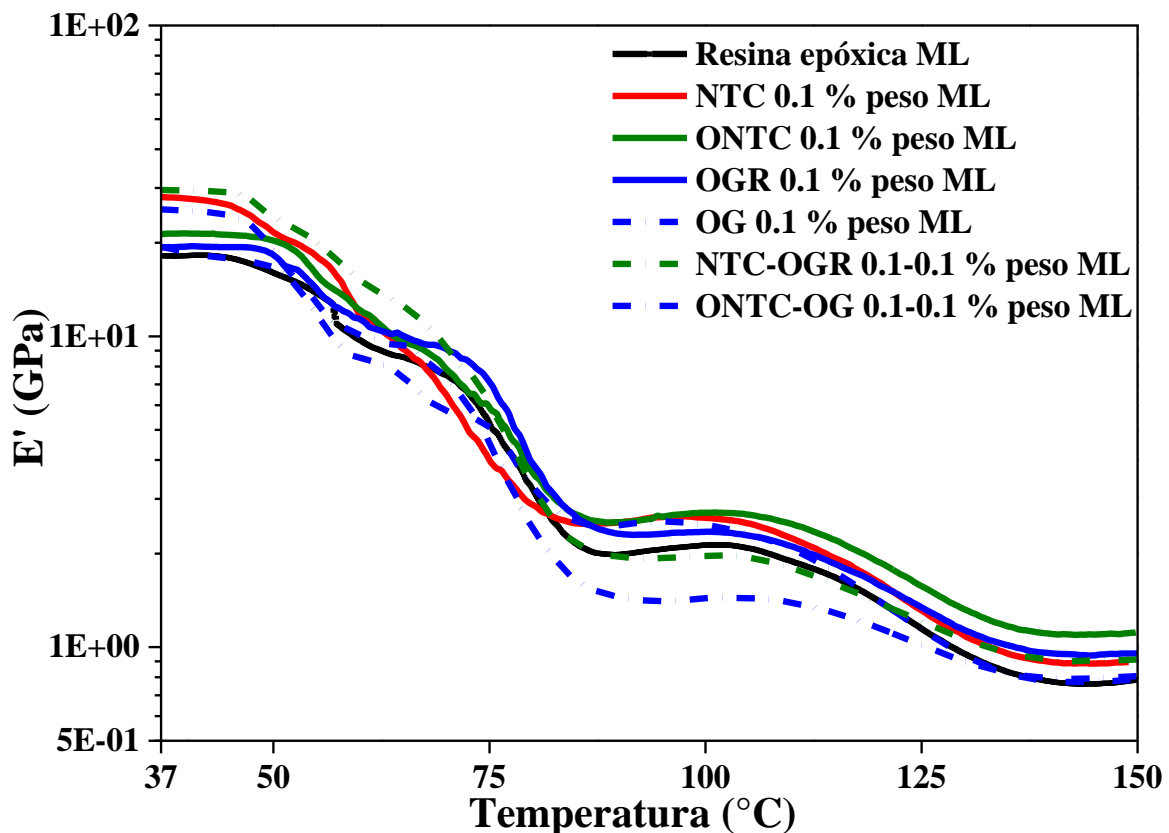


Fig. 3-17 Termograma DMA, Módulo de almacenamiento vs temperatura de la resina epóxica MD y los nanocompositos MD

3.2.5.4 ANÁLISIS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS NANOCOMPOSITOS ML

En la Figura 3-18 respecto el pico de $\text{Tan } \delta$ de los nanocompositos multicapa, solo se observan mínimas diferencias en la posición y altura, esto señala la mínima influencia de las nanoestructuras de carbono sobre la reacción de entrecruzamiento en la resina epóxica ML. Así también el parámetro de v_e solo muestra unos ligeros cambios en los nanocompositos ML. Estos resultados están ligados con la cantidad de nanomateriales agregados como refuerzos, que tuvieron una influencia mínima en la estequiometria de la reacción de entrecruzamiento a diferencia de lo comentado por algunos otros autores [132], que relacionan densidades de entrecruzamiento menores cuando la cantidad de nanorefuerzo aumenta como lo menciona Wei y col. [217]. Así también la dispersión obtenida favoreció a la transferencia de las propiedades mecánicas de los nanomateriales hacia la matriz como lo demostraron los valores de E' de estos materiales (Tabla 3-3).

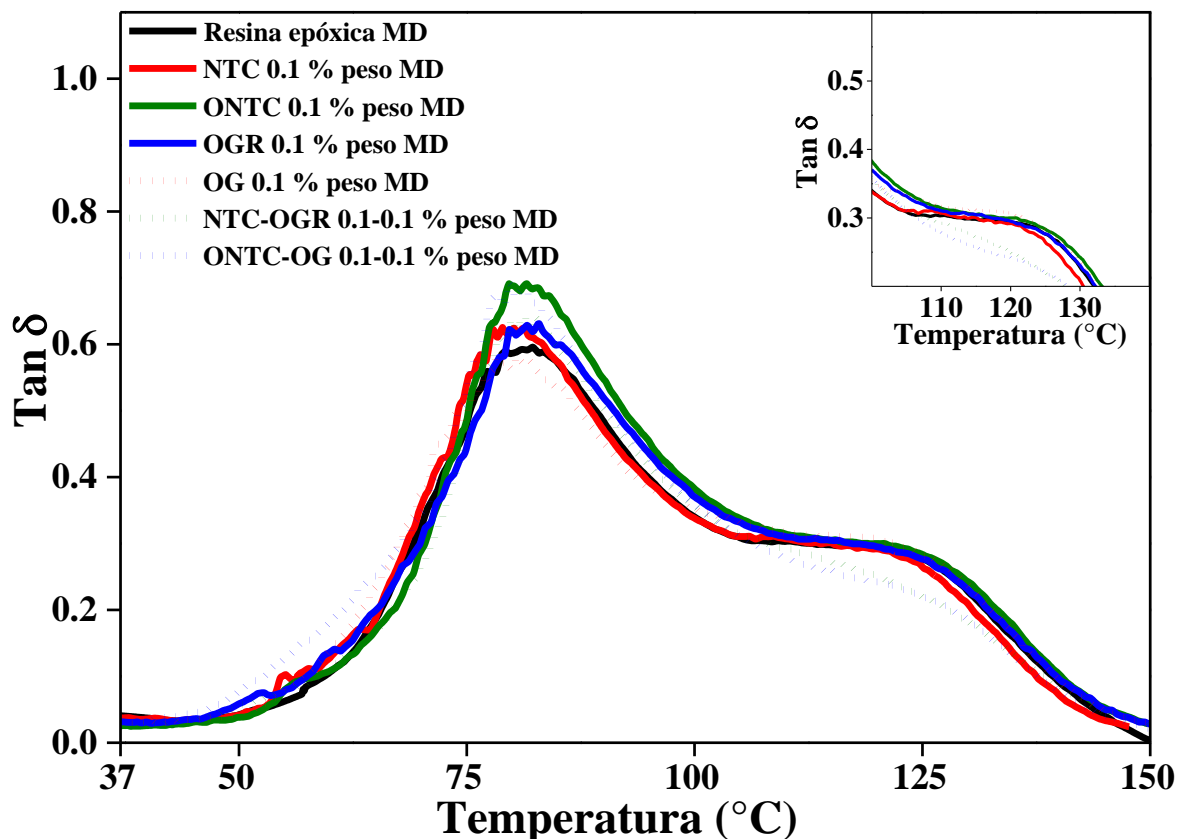


Fig. 3-18 Termograma DMA, $\text{Tan } \delta$ vs temperatura de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML reforzados con materiales 1D y 2D y sus combinaciones

En el caso de los nanocompositos NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML y ONTC-OG 0.1-0.1 % peso ML se observó una disminución de la altura del pico de la $T_{g\infty}$, este comportamiento se relaciona con un mejor comportamiento elástico de acuerdo a Abdalla y col. [205] debido a una mejor interacción de los refuerzos con la matriz polimérica, como lo mencionan otros reportes [145, 198]. Bindu Sharmila y col. [130], relacionan una disminución de la altura del pico de la T_g , con una reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas resultado de las interacciones físicas y químicas entre los nanomateriales, así también atribuye a una disminución de la v_e la mínima influencia de adición de nanoestructuras 2D sobre la T_g exhibida de los materiales en ese estudio. Seyyed Monfared Zanjani y col. [198] reportaron la síntesis de nanocompositos multiescala con refuerzos 2D en las interfases de las capas de los nanocompositos laminados. La comparación de las mezclas utilizadas en el reporte destaca el efecto sinérgico de los depósitos de materiales 2D dispersados en los entramados prefabricados de resina epóxica-fibras micrométricas y la adición de agente entrecruzante con los materiales de refuerzo. Este estudio resalta la importancia del método de síntesis, que, de manera similar a nuestro caso de estudio, el uso de dos métodos de síntesis evidenció marcadas diferencias en los resultados de las propiedades finales de los nanocompositos MD y los nanocompositos ML. Como resultado de la ausencia o presencia de las nanoestructuras híbridas 3D y las interfases entre capas en el caso de los nanocompositos ML. En la Tabla 3-3 se muestran las diferencias de los parámetros obtenidos en el DMA de los nanocompositos ML.

Tabla 3-3 Parámetros obtenidos en el DMA de los nanocompositos multicapa.

Muestra	E' a temperatura ambiente (GPa)	% Incremento en E' a temperatura ambiente	Pico 1 T_{gp} (°C)	Pico 2 $T_{g\infty}$ (°C)	v_e Densidad de entrecruzamiento ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
Resina epóxica ML	18.2	No aplica	82	116	0.073
NTC 0.1 % peso ML	28.2	55	81	115	0.084
ONTC 0.1 % peso ML	21.19	16.5	83	115	0.105
OG 0.1 % peso ML	19.63	8	80	116	0.074

OGR 0.1 % peso ML	19.23	6	83	118	0.090
NTC 0.5 % peso ML	21.14	16	83	117	0.090
ONTC 0.5 % peso ML	20.41	12	84	121	0.082
OG 0.5 % peso ML	16.41	-10	84	118	0.054
OGR 0.5 % peso ML	33.5	84	83	115	0.091
NTC-OG 0.1-0.1 % peso ML	20.98	15	83	114	0.083
NTC-OG 0.1-0.5 % peso ML	13.79	-24	83	113	0.086
NTC-OG 0.5-0.1 % peso ML	10.97	-40	82	109	0.062
NTC-OG 0.5-0.5 % peso ML	21.2	17	84	119	0.093
NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML	18.14	-0.2	76	106	0.045
NTC-OGR 0.1-0.5 % peso ML	22.34	23	81	115	0.071
NTC-OGR 0.5-0.1 % peso ML	25.17	38	83	119	0.085
NTC-OGR 0.5-0.5 % peso ML	9.78	46	80	120	0.024
ONTC-OG 0.1-0.1 % peso ML	29.57	63	82	110	0.086
ONTC-OG 0.1-0.5 % peso ML	21.07	16	84	116	0.100
ONTC-OG 0.5-0.1 % peso ML	20.29	12	85	117	0.08
ONTC-OG 0.5-0.5 % peso ML	22.95	26	82	118	0.10
ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML	25.73	41.5	82	115	0.082
ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso ML	27.24	50	83	117	0.120
ONTC-OGR 0.5-0.1 % peso ML	24.53	35	83	120	0.097
ONTC-OGR 0.5-0.5 % peso ML	28.26	55	83	117	0.090

Nota1: Los porcentajes de E` con valor negativo indican un descenso en comparación del valor de la resina epóxica ML.

Nota 2: La T_g se obtuvo a partir de la señal de la Tan Delta

La Figura 3-19 exhibe la comparación entre los E' y ν_e de la resina epóxica y los nanocompositos ML. Se observa que para los nanocompositos reforzados con una sola nanoestructura, independientemente de la cantidad de refuerzo (0.1 % o 0.5 % peso) existe un incremento en el E' a temperatura ambiente. Sharma y col. [211] realizaron nanocompositos laminares, estos materiales se prepararon apilando hojas de NTC y resina epóxica con NTC, durante el análisis de DMA encontraron un comportamiento similar al de algunos nanocompositos en esta investigación. Es decir, a medida que la cantidad de nanomateriales aumento el E' se incrementó en la región del “*plateau vítreo*”. Este comportamiento lo atribuyen a la adhesión entre la matriz y los refuerzos; y que además en el caso de los materiales de carbono, sus propiedades mecánicas inherentes provocan un efecto de mayor rigidez en los nanocompositos.

En la Figura 3-19 se observa para el caso de los E' de los nanocompositos ML reforzados con nanoestructuras 1D y 2D, que exhiben un comportamiento muy similar en comparación de la ν_e . Esto podría atribuirse, como anteriormente se había comentado, a la cantidad de materiales utilizados en la síntesis de cada capa y que tuvieron una influencia mínima en la reticulación de la resina epóxica.

El nanocomposito ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso ML exhibió el valor más alto de ν_e . Este valor se relaciona con los valores de la ν_e de los nanocompositos reforzados con un solo nanomaterial ONTC 0.1 % peso ML y OGR 0.5 % peso ML ($0.105 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0.091 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). En este caso el valor de la ν_e del nanocomposito ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso ML, resulta de un efecto sinérgico entre los valores de ONTC 0.1 % peso ML y OGR 0.5 % peso ML. Sin embargo, este efecto no se refleja en los valores del E' , donde aparentemente el valor del E' para el nanocomposito ONTC-OGR 0.1-0.5 % peso ML es el promedio de los E' de ONTC 0.1 % peso ML y OGR 0.5 % peso ML. Es importante mencionar que, si bien el valor de E' del nanocomposito a temperatura ambiente no es el mayor, el termograma de este nanocomposito (Anexo 1) exhibe un mejor comportamiento durante todo el rango de temperatura utilizado en la prueba de DMA en comparación de la resina epóxica ML. Este resultado coincide con lo reportado con algunos autores [129], que atribuyen este comportamiento a una mayor ν_e como lo muestra el

nanocomposito	ONTC-OGR	0.1-0.5	%	peso	ML.
---------------	----------	---------	---	------	-----

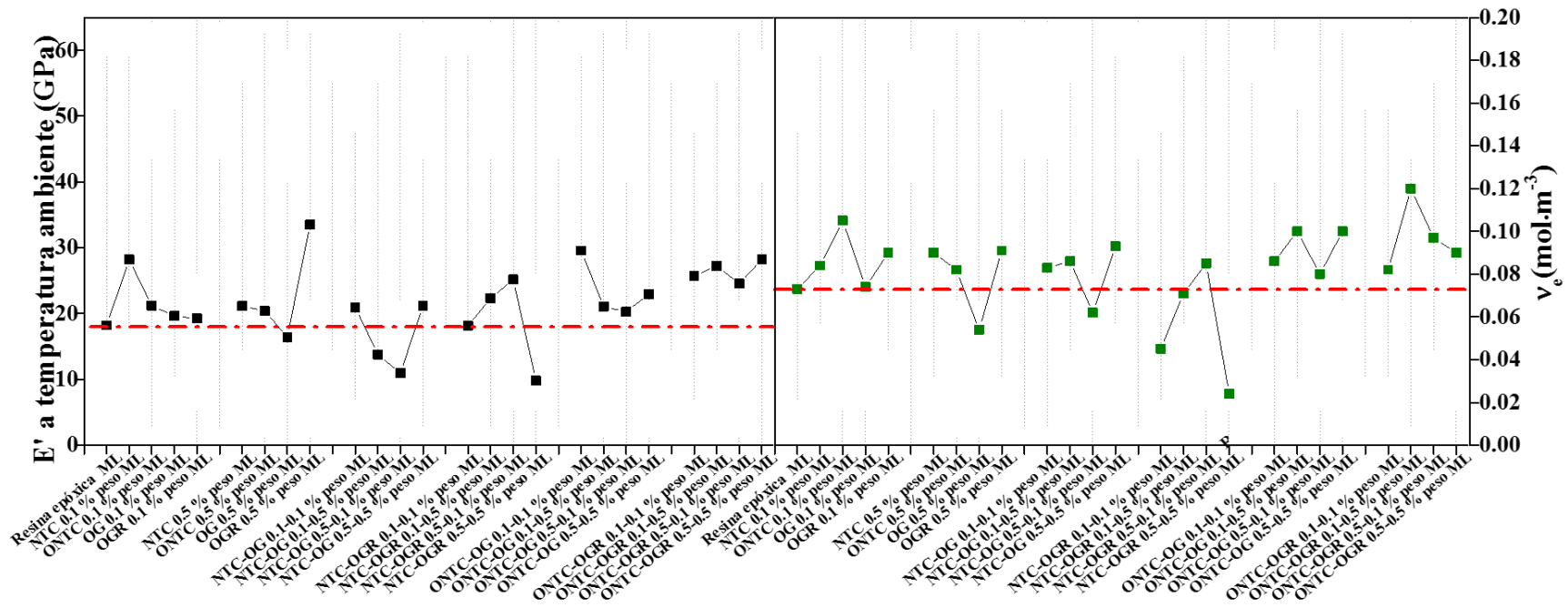


Fig. 3-19 Módulo de almacenamiento y densidad de entrecruzamiento la resina epóxica ML y los nanocompositos ML

Las Figuras 3-20 y 3-21 muestran las comparaciones entre la $T_{g\infty}$ vs v_e y T_{gp} vs v_e respectivamente. De acuerdo a los valores observados en la $T_{g\infty}$ y T_{gp} se infiere una mínima influencia en la transición vítrea de los nanocompositos de parte de la v_e . Sin embargo, es posible notar ciertas diferencias entre los nanocompositos ML reforzados tanto con nanoestructuras 1D y 2D. En el caso de los nanocompositos ML reforzados con NTC y materiales 2D, exhiben en algunas combinaciones valores de v_e menores en comparación de la resina epóxica ML, al mismo tiempo que la T_g disminuye como en el caso de NTC-OG 0.5-0.1 % peso ML; NTC-OGR 0.1-0.1 % peso ML y NTC-OGR 0.5-0.5 % peso ML. A diferencia de los nanocompositos reforzados con ONTC y nanoestructuras 2D donde se observaron los mayores valores de v_e , así como en mayor número de casos tanto la $T_{g\infty}$ y T_{gp} mostraron desplazamientos hacia valores de temperatura mayores en comparación de la resina epóxica y su contraparte los nanocompositos ML reforzados con NTC y nanoestructuras 2D.

Montazeri y col. [224] atribuye el desplazamiento hacia valores de temperatura mayores en la T_g al entrecruzamiento e incremento en el peso molecular en la matriz utilizada en nanocompositos reforzados con nanoestructuras de carbono. A pesar de ello es posible que la cantidad utilizada de nanomateriales dentro y después la región de la transición vítrea tenga una mínima influencia debido al incremento en movimiento molecular y su amplitud donde las macromoléculas prácticamente no están en contacto y se pierde la restricción de cadenas poliméricas por el efecto de corte entre las nanoestructuras y la matriz como lo mencionan algunos autores [219, 225]. Así también, la estequiometría de la reacción se modifica debido al enlazamiento de los grupos funcionales amino presentes en el agente de curado por los grupos funcionales presentes en los refuerzos, que se refleja como un cambio en la microestructura de los nanocompositos [130, 183].

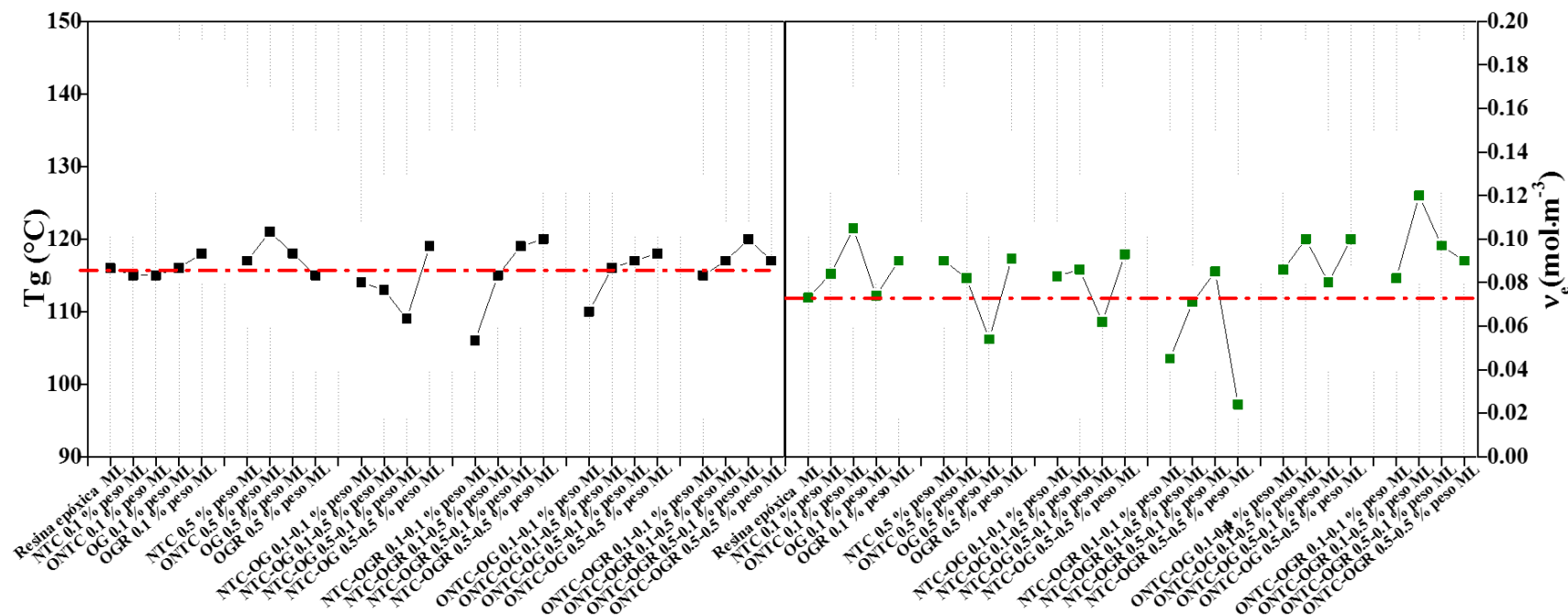


Fig. 3-20 Temperatura de transición vítrea final ($T_{g\infty}$) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML

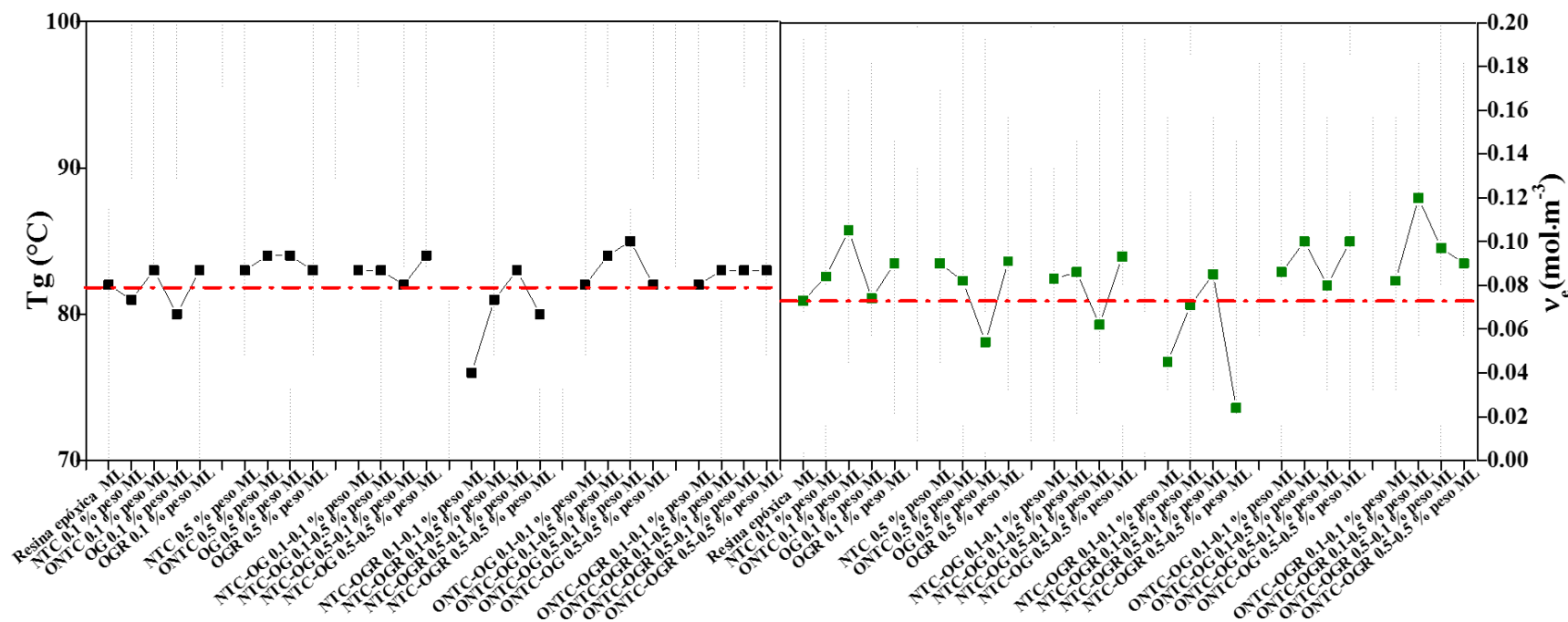


Fig. 3-21 Temperatura de transición vítrea parcial (T_{gp}) y densidad de entrecruzamiento de la resina epóxica ML y los nanocompositos ML

3.2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los cortes realizados con micrótopo a las superficies de fractura de los nanocompositos MD se analizaron mediante microscopia electrónica de transmisión. El objetivo principal de este análisis es observar la manera en que están embebidas y dispersadas las nanoestructuras 1D y 2D de carbono en la matriz. El efecto sinérgico de los nanorefuerzos 1D y 2D se explica de manera visual con las micrografías obtenidas, donde es posible observar las interacciones entre los nanomateriales. En la Figura 3-22 se muestran las micrografías de los nanocompositos con un solo refuerzo (Figuras 3-22 a y b) y de los nanocompositos MD (Figura 3-22 c-f). Para el nanocomposito ONTC 0.1 % peso MD se observan nanoestructuras dispersadas al azar en la matriz. Esta distribución influye en los mecanismos de “pull-out” y de la “espada en la funda” descritos por algunos autores [186, 226] y que influyen directamente en las propiedades mecánicas finales del material. En lo que respecta al nanocomposito OGR 0.1 % peso MD (Figura 3-22b) se observan hojas de topología rugosa y arrugada dispersas en la matriz.

Las Figuras 3-22 c-f muestran las micrografías de los nanocompositos ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD; NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD. Se observa la interacción entre las nanoestructuras de carbono en la matriz epóxica como una estructura 3D origen del efecto sinérgico entre una intrincada hoja 2D y una nanoarquitectura 1D similar a una fibra [39, 41, 42]. Este mecanismo de acción conjunta o puentes construidos entre los nanomateriales causan las mejoras tanto en las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos a porcentajes bajos de refuerzo. Particularmente los nanocompositos ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD y NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD destacaron en las pruebas impacto Izod y DMA. En el caso del nanocomposito NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD que exhibió un valor conductividad eléctrica, similar al de un semiconductor. Esta respuesta se atribuye a la red de materiales de carbono formada en los nanocompositos, capaz de cambiar la naturaleza aislante en la matriz polimérica, como lo evidencian las micrografías de este material (Figuras 3-22 e-f) y se explica en el diagrama de la Figura 3-23 basado en las micrografías de la microscopia electrónica de transmisión.

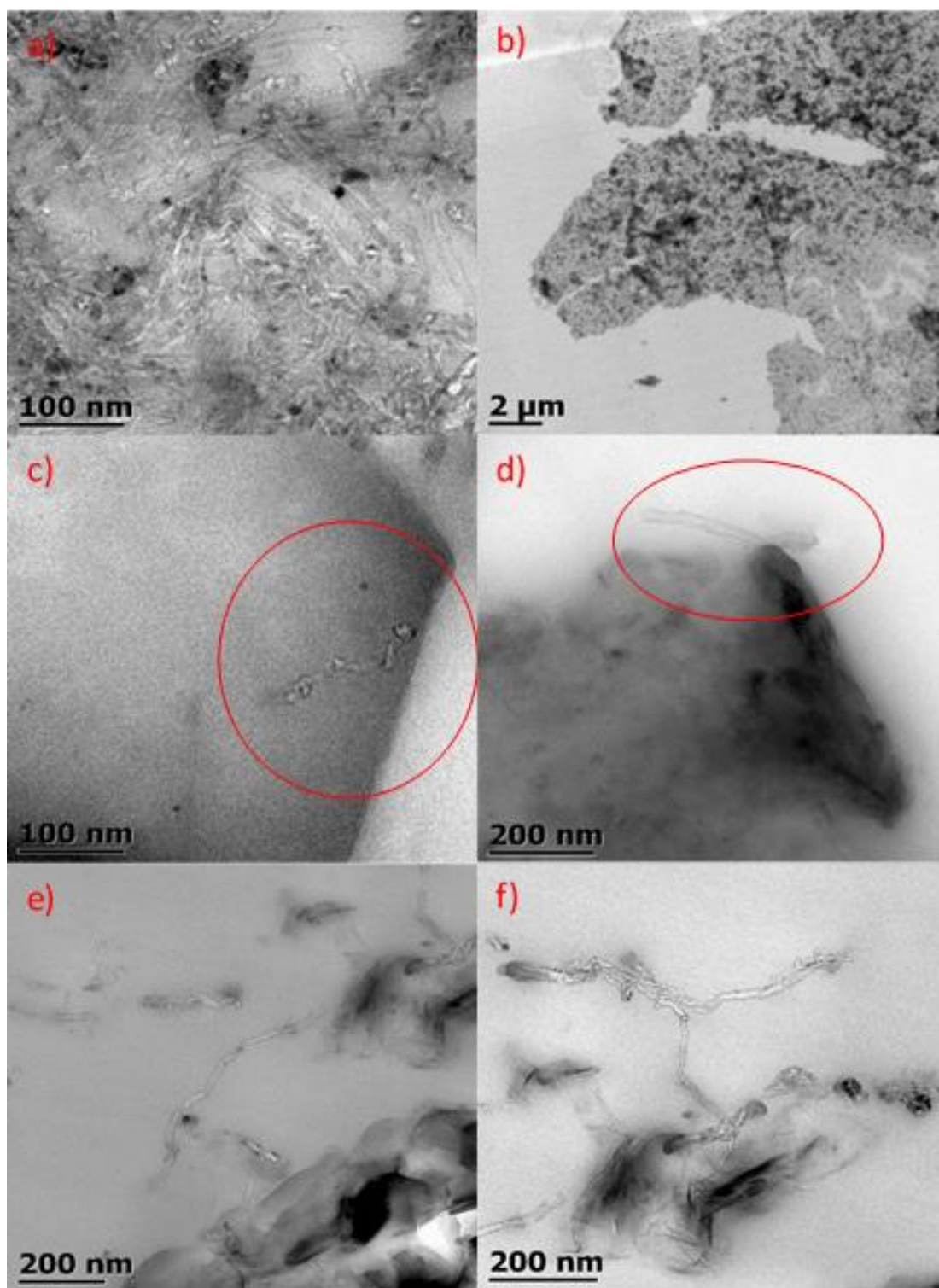


Fig. 3-22 Micrografías obtenidas por MET de los nanocompositos multidimensión reforzados con a) ONTC 0.1% peso MD; b) OGR 0.1 % peso MD; c) ONTC-OG 0.1-0.1 % peso MD; d) NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD; e-f) NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.

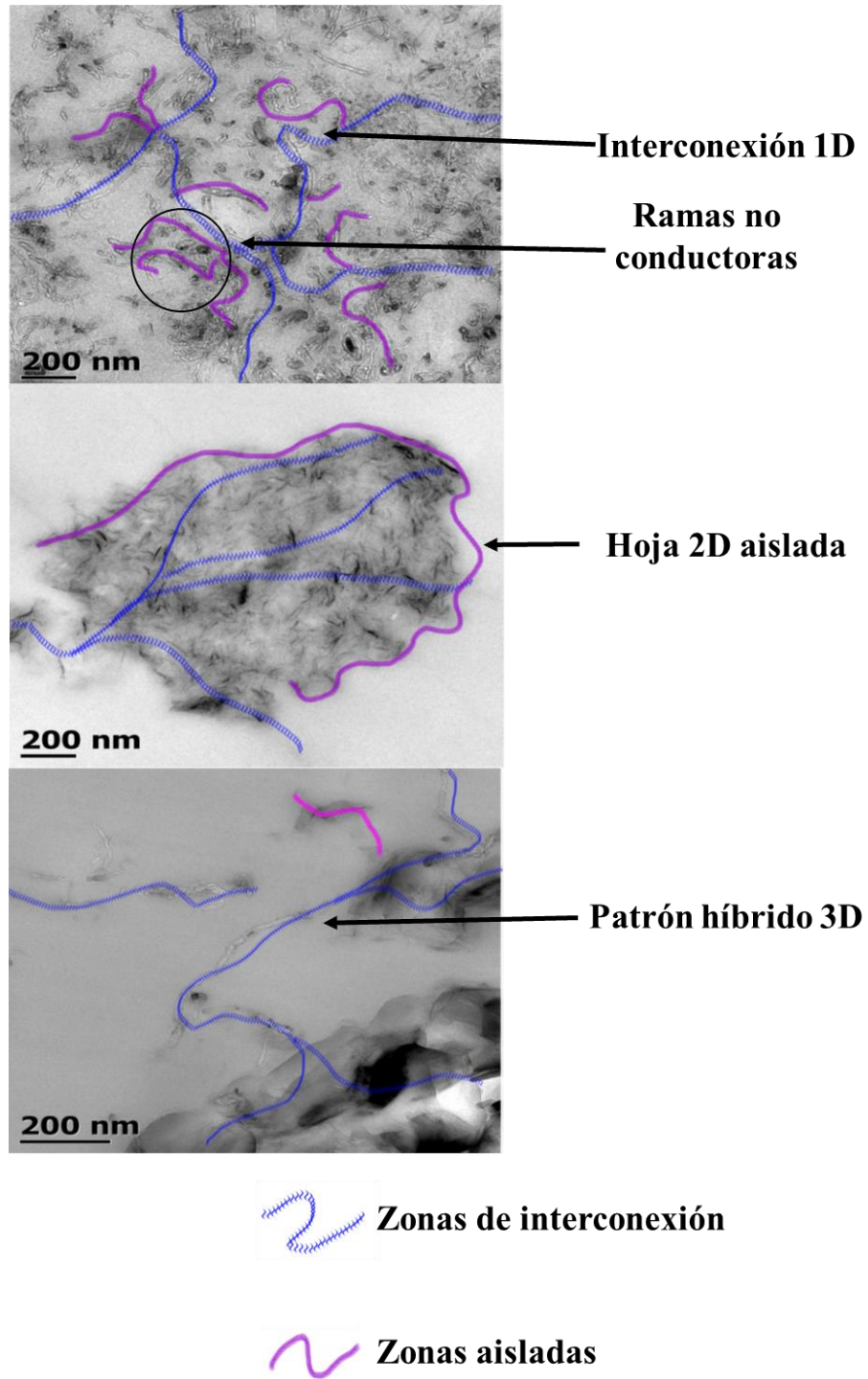


Fig. 3-23 Diagrama esquemático de la interconexión entre nanomateriales de carbono en los nanocompuestos.

3.2.6 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Los siguientes resultados corresponden a los nanocompositos que presentaron una tendencia en las pruebas eléctricas, de la curva de estos materiales se tomó la pendiente para calcular la conductividad eléctrica. En la Figura 3-24 se muestran las curvas correspondientes a la resina epóxica MD y al nanocomposito NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD, se observa que para un material de naturaleza aislante la señal oscila entre diversos valores en el eje X. Sin embargo, cuando el material presenta una tendencia entre el valor de la corriente respecto del voltaje, es posible trazar una curva a partir de las mediciones, por lo que la pendiente obtenida de esta curva se interpreta como la resistencia, valor con el que los valores de la conductividad pueden ser calculados. En el caso de los materiales que presentaron una señal la curva corriente voltaje fue similar a la Figura 3-24 b, en el caso de los materiales que son de naturaleza aislante la curva es parecida a la gráfica Figura 3-24 a, estas curvas se muestran para ejemplificar la tendencia en ambos casos.

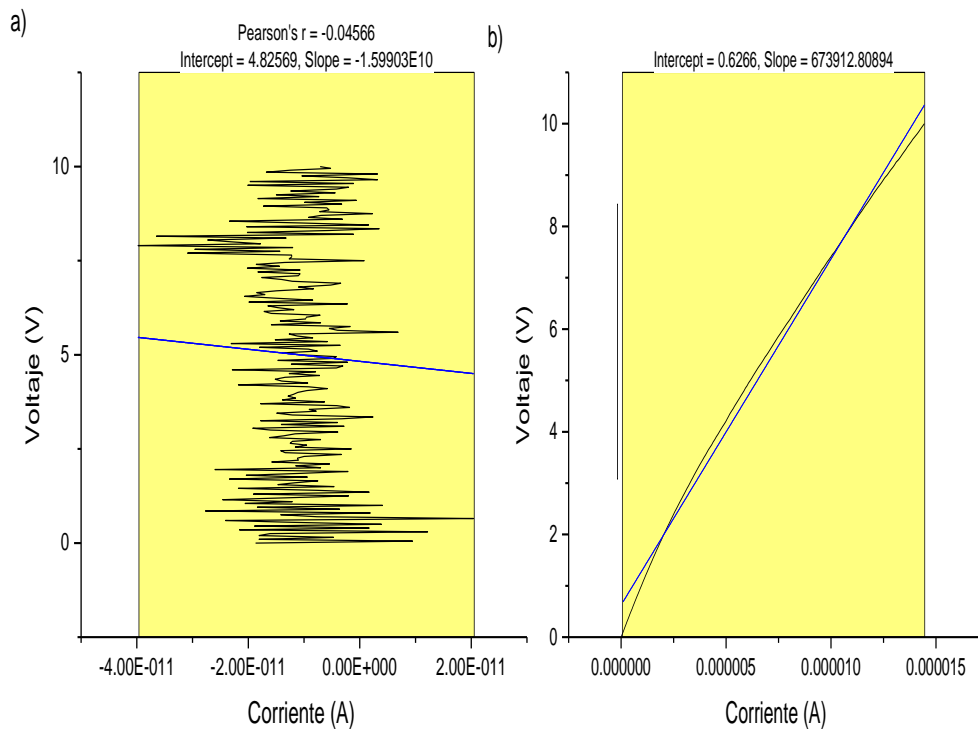


Fig. 3-24 Curvas corriente-voltaje de a) Resina epóxica MD y b) NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.

La Figura 3-25 muestra la conductividad eléctrica de los nanocompositos (σ) MD y ML que mostraron una curva como se describió en el párrafo anterior. Para los nanocompositos MD, se observa que los nanocompositos que mostraron un cambio en la naturaleza aislante de la matriz, contienen nanomateriales como los NTC o el OGR debido a la naturaleza sp^2 en ambos nanorefuerzos que permite crear patrones conductivos a través del material. Sin embargo, no en todos los casos se observó este comportamiento, por ejemplo, para el nanocomposito NTC 0.1 % peso MD los nanotubos no contribuyeron para un incremento en la conductividad del material. A partir de estos resultados se pueden inferir dos cosas respecto a las propiedades eléctricas de estos materiales, la primera que la cantidad de NTC es baja para crear un cambio en la conductividad y segundo que la dispersión no fue suficiente para que se formara una red conductiva en este material capaz de conducir la corriente eléctrica. Sin embargo, cuando se realiza la mezcla con el OGR como en el nanocomposito NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD ($\sigma \approx 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$), la red formada cambia la naturaleza aislante de la matriz a un material semiconductor [172]. Este comportamiento se atribuye principalmente a dos razones, la primera corresponde a la restauración del carácter sp^2 en las hojas de material 2D ofreciendo una plataforma de gran área superficial para el transporte de electrones y disponible para interactuar con los nanotubos, evidencia de ello la aportó el nanocomposito OGR 0.5 % peso MD que obtuvo una conductividad de $9.68 \cdot 10^{-10} \text{ Sm}^{-1}$. Segundo, a la construcción de mecanismos simultáneos de transferencia de electrones al interior de los nanocomposito como lo han reportado algunos autores [61, 227] En otras palabras, las estructuras 3D creadas forman redes activas para la conducción de electrones debido a las diferencias morfológicas de los materiales 1D y 2D, que en los nanocompositos unidimensionales no existe la posibilidad de que se formen. Debido a la formación de aglomerados y con ello solo existe la formación de islas conductoras con ramas no conductoras como lo reporta Zhang y col. [37]. Este comportamiento disminuye considerablemente cuando las redes se forman a partir de las mezclas 1D y 2D y generarse las nanoestructuras híbridas y las conexiones en forma de puentes entre ellas.

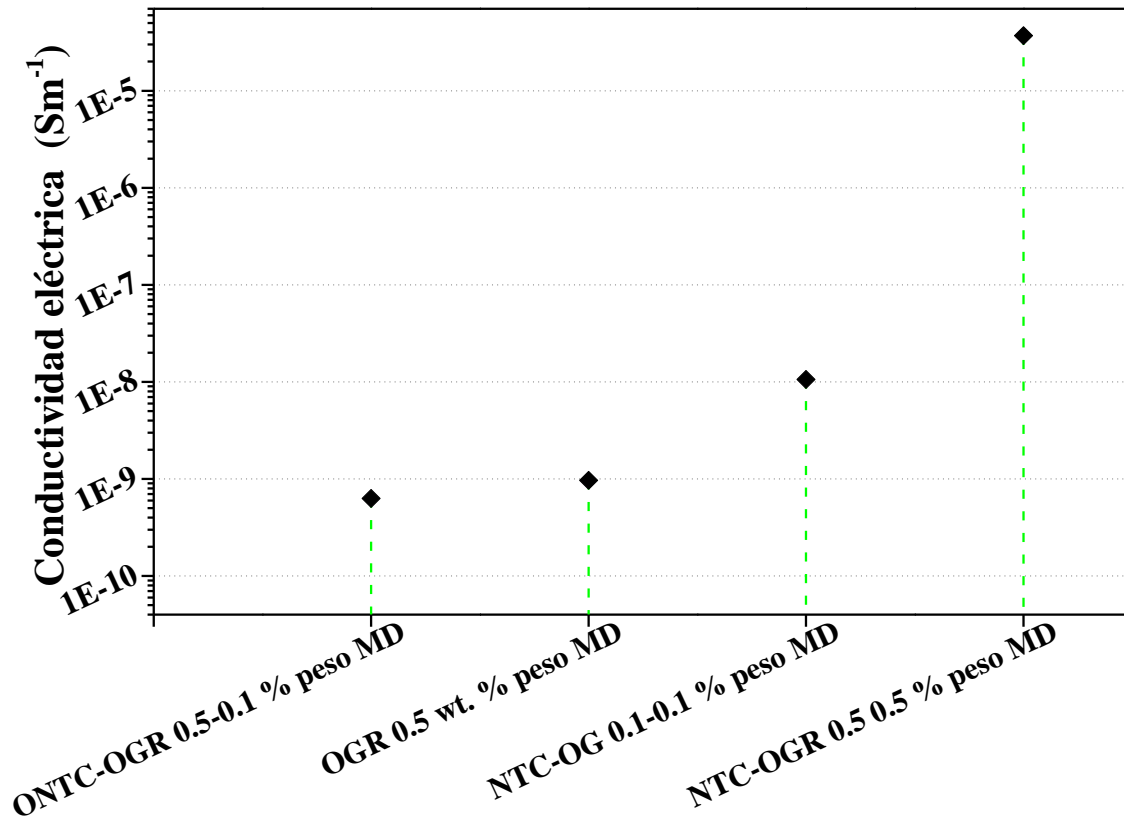


Fig. 3-25 Conductividad eléctrica nanocompositos multidimensión

En el caso de los nanocompositos ML, se obtuvieron valores de conductividad eléctrica para los nanocompositos mostrados en la Figura 3-26. Debido a la naturaleza conductora en los NTC y OGR, así como la dispersión en los nanocompositos NTC 0.5 % peso ML y OGR 0.5 % peso ML obtuvieron valores de conductividad de $4.11 \cdot 10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$ y $5.41 \cdot 10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$, que a pesar de no ser una alta conductividad es un indicio en el cambio en la naturaleza aislante de la matriz hacia un material de carácter semiconductor. Ahora, cuando ambos materiales se encuentran en las respectivas capas de un nanocomposito ML, los resultados son más notorios como en el caso del nanocomposito NTC-OGR 0.5-0.5 % peso ML que escaló hasta un valor de $1.47 \cdot 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$.

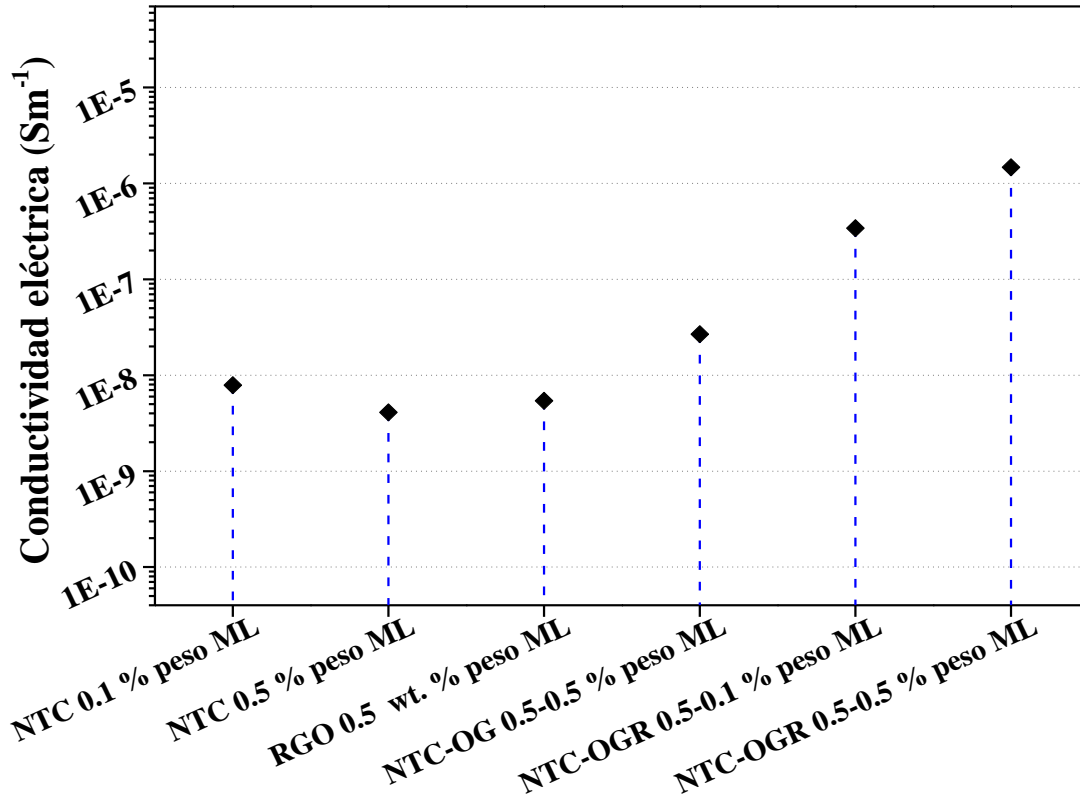


Fig. 3-26 Conductividad eléctrica nanocompositos multicapa

3.2.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

En la actualidad debido a su resistencia química y la relativa facilidad de procesamiento los polímeros en comparación de los materiales metálicos han sido estudiados en el ámbito de propiedades térmicas para distintas aplicaciones. Una de las propiedades más importantes a considerar para las aplicaciones electrónicas, de embalaje, sensores, intercambiadores de calor y algunas otras es la conductividad térmica (K). La conductividad térmica es un parámetro que indica la capacidad de un material de conducir energía en forma de calor [228]. En el caso de los materiales poliméricos, la conducción del calor se lleva a cabo mediante el mecanismo de transferencia de fonones, que son energías de vibración cuantizadas que viajan linealmente mediante un patrón continuo de átomos químicamente enlazados [229]. Debido a la naturaleza de las cadenas poliméricas distribuidas al azar y con cambios de dirección la transferencia del fonón se ve afectada, esto explica la naturaleza aislante de los materiales poliméricos. Sin embargo, cuando se

agregan materiales como el grafito, NTC o grafeno con configuraciones electrónicas basadas en enlaces C-C, considerados los de mayor rigidez en la naturaleza y por donde el transporte del fonón puede alcanzar altas velocidades, los nanocompositos basados en materiales de carbono exhiben mejores conductividades térmicas cuando la dispersión y distribución de estos materiales dentro de la matriz es homogénea.

En la Figura 3-27 se observan las mediciones de la conductividad térmica realizadas en el LFA de los nanocompositos multidimensión. La resina epóxica MD obtuvo un valor de $0.23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ que concuerda con los reportado con algunos otros autores para las resinas epóxicas [29, 36]. Sin embargo, este valor se modifica cuando los nanorefuerzos son agregados. Destaca el valor mostrado por el nanocomposito ONTC-OG 0.5-0.1 % peso MD, que tuvo un incremento en la conductividad térmica de 34 % respecto ($0.31 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) de la resina epóxica y de 50 % y 8 % para los nanocompositos ONTC 0.5 % peso MD y OG 0.1 % peso MD respectivamente. Estos valores indican la formación de un patrón o red híbrida conductora por parte de los refuerzos y el polímero [29], que debido al efecto sinérgico entre ambos mejora la capacidad de conducción del calor en la resina mediante la dispersión y distribución adquirida de los nanomateriales. A diferencia de los nanocompositos donde solo se utilizó un nanorefuerzo de carbono como en el caso del OG que tuvo un valor de K de $\approx 0.20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ que en comparación de la resina epóxica MD el valor de K disminuyó ≈ 10 %, esta respuesta se atribuye al carácter sp^3 que le confieren los grupos funcionales oxigenados presentes en las láminas de los materiales 2D y que se puede considerar como zonas de dispersión de los fonones. Por otro lado, en el caso del nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD se obtuvo una mejora considerable en el valor de la conductividad térmica de ≈ 24 % ($0.28 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). La K obtenida para el nanocomposito ONTC 0.5 % peso MD se relaciona con la dispersión adquirida de los ONTC que debido a los grupos funcionales presentes en su superficie existe una mayor repulsión entre las mismas nanoestructuras 1D [103], además la resistencia generada en la interfase entre los refuerzos y la resina disminuye debido a la afinidad de los grupos oxigenados con la resina [35]. Esto compensa la posible disminución de la relación de aspecto de los NTC en la oxidación, de gran importancia en las propiedades térmicas de estos materiales.

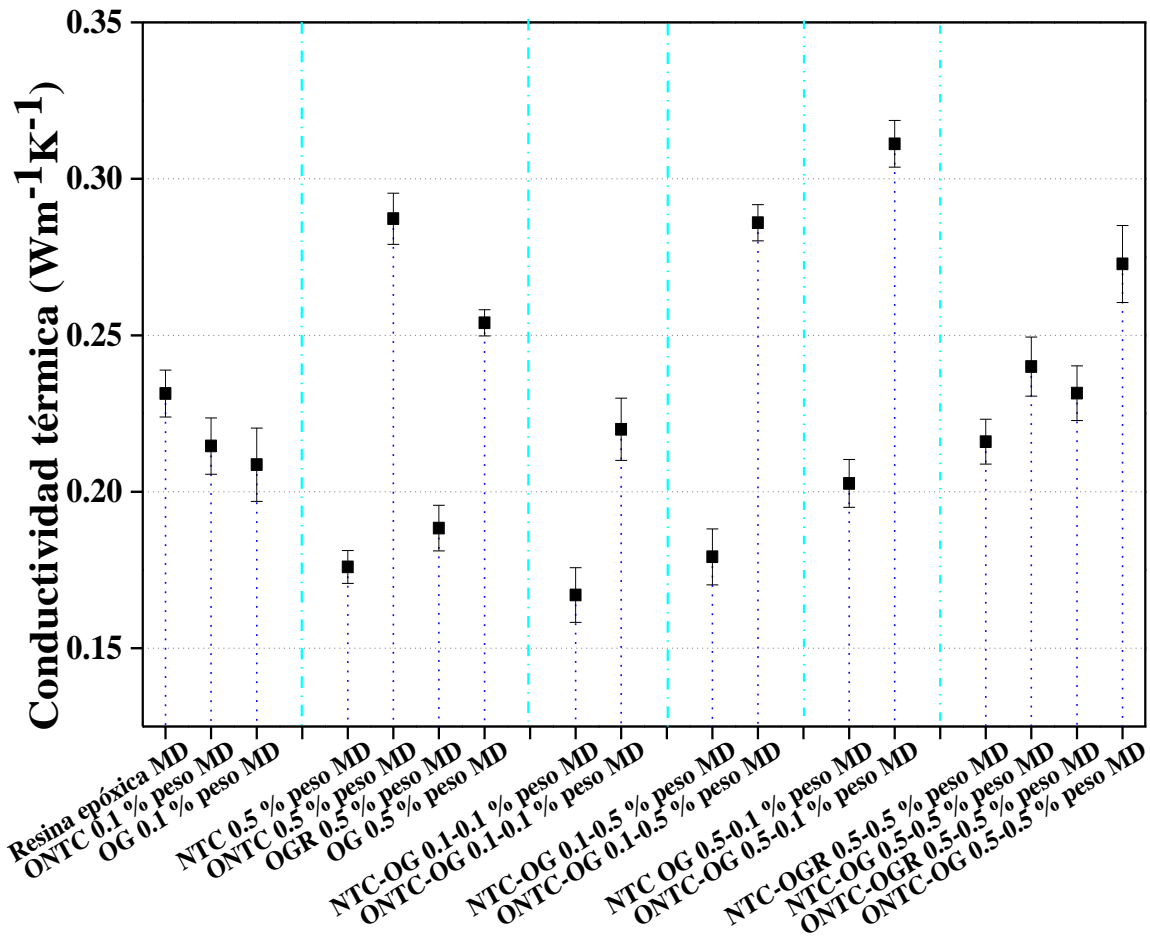


Fig. 3-27 Conductividad térmica de nanocompositos multidimensión

En cuanto a los nanocompositos multicapa (Figura 3-28) se observó una disminución en el valor de la conductividad térmica de la resina epóxica ($0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) en comparación del valor obtenido en los nanocompositos multidimensión atribuible a la interfaz o separación entre las capas depositadas de los nanocompositos que interfiere con la transferencia de calor. A pesar de esto, se observaron incrementos importantes en algunos nanocompositos multicapa para el valor de K, por ejemplo, hasta $\approx 59\%$ ($0.319 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) en el caso del nanocomposito NTC 0.5 % peso ML, en comparación de la resina epóxica ML. Para las combinaciones entre refuerzos 1D y 2D predominan los mejores valores para los nanocompositos con los NTC, como lo muestran las combinaciones NTC-OG 0.1-0.1 % peso ML y NTC-OG 0.1-0.5 % peso ML, que incrementaron su valor de conductividad, esto se atribuye primero a una mejor dispersión de los nanotubos adquirida por la cantidad de material utilizada en cada capa, además, al permanecer integra la relación

de aspecto de los materiales unidimensionales cuando se utilizan prístinos, la conductividad térmica se mantiene, ya que un parámetro fundamental en la K es la longitud del nanorefuerzo. Segundo, a la interacción con las hojas de OG que no solo favorecieron a la dispersión de ambos materiales debido a los grupos funcionales oxigenados presentes, si no también disminuyeron la resistencia térmica en la interfase, al mejorar la compatibilidad con la resina [230, 182].

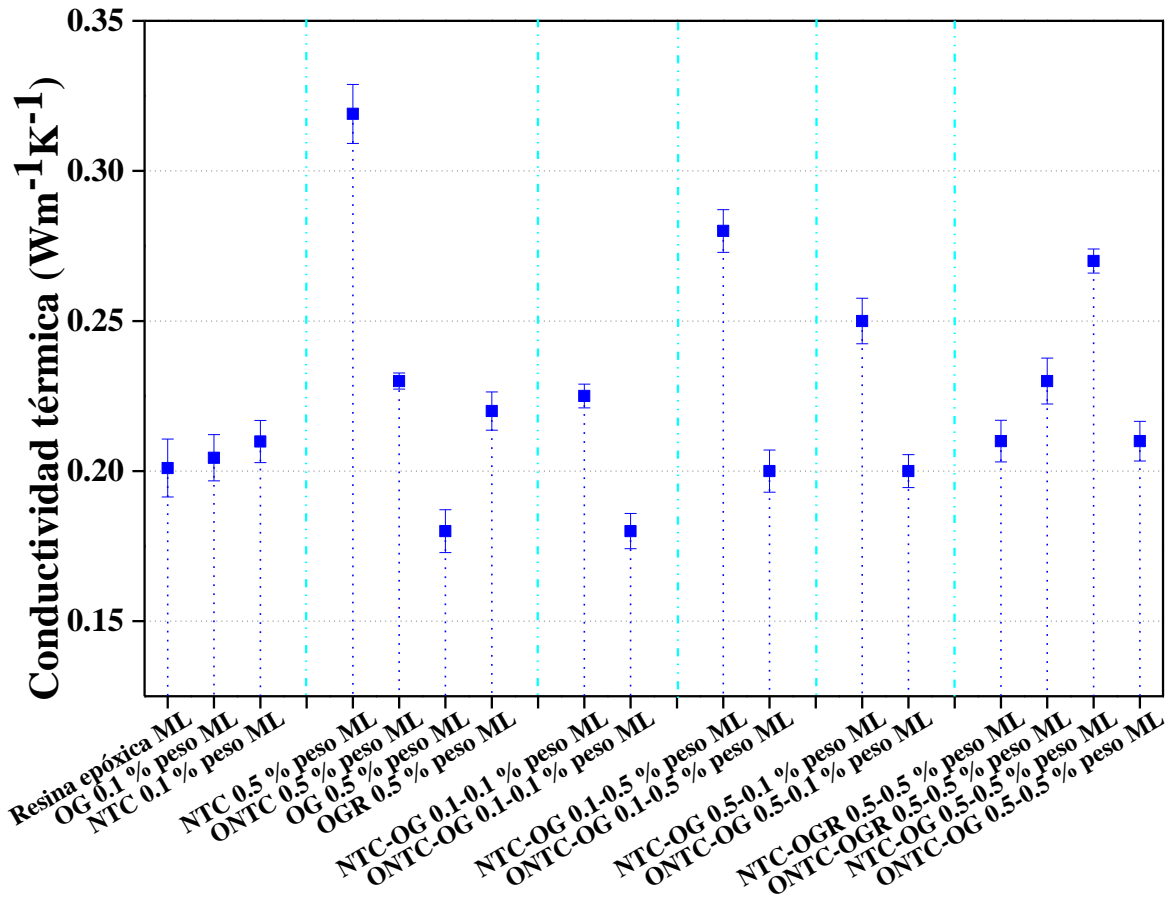


Fig. 3-28 Conductividad térmica de los nanocompositos multicapa

3.2.8 MAPEO RAMAN

El mapeo Raman es una técnica que nos permite el estudio de los materiales cuando no se tiene una distribución espacial uniforme de sus constituyentes. Así, al combinarse la espectroscopia Raman y la tecnología de digitalización de imágenes es posible visualizar la composición química y la estructura molecular de una región en un material. En el mapeo Raman espectros independientes son tomados punto por punto de la muestra los cuales son considerados como pixeles de una imagen. A partir de estos mediante una determinada banda o región es posible construir una imagen con un patrón de colores que nos indican la composición molecular de la muestra analizada [133]. En la Figura 3-29 a, se observa la superficie de fractura de la resina epóxica MD, el mapeo Raman superficial (Figura 3-29 b) generado a partir del análisis de la región comprendida en $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ en el espectro del DGEBA (Figura 3-29 c). A partir de este criterio el color amarillo indica la presencia de actividad en esa región de la señal seleccionada, a medida que el color disminuye indica una menor densidad de la señal y que se puede interpretar como una disminución de la densidad de la presencia de los materiales de carbono en el caso de los nanocompositos. En la Figura 3-29 d) se muestra un mapeo tridimensional construido a partir de mapeos realizados en distintas profundidades de la zona de fractura del nanocomposito (superficial, $2.5\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$ de profundidad). En esta imagen (Figura 3-29 d) se observa una superficie sin cambios significativos debido a la ausencia de nanomateriales, a diferencia de la Figura 3-29 d) donde se observan diferencias en la topología de la imagen obtenida cuando el espectro Raman del DGEBA (predominante en las mediciones), está influenciado por la presencia de nano-arquitecturas de carbono.

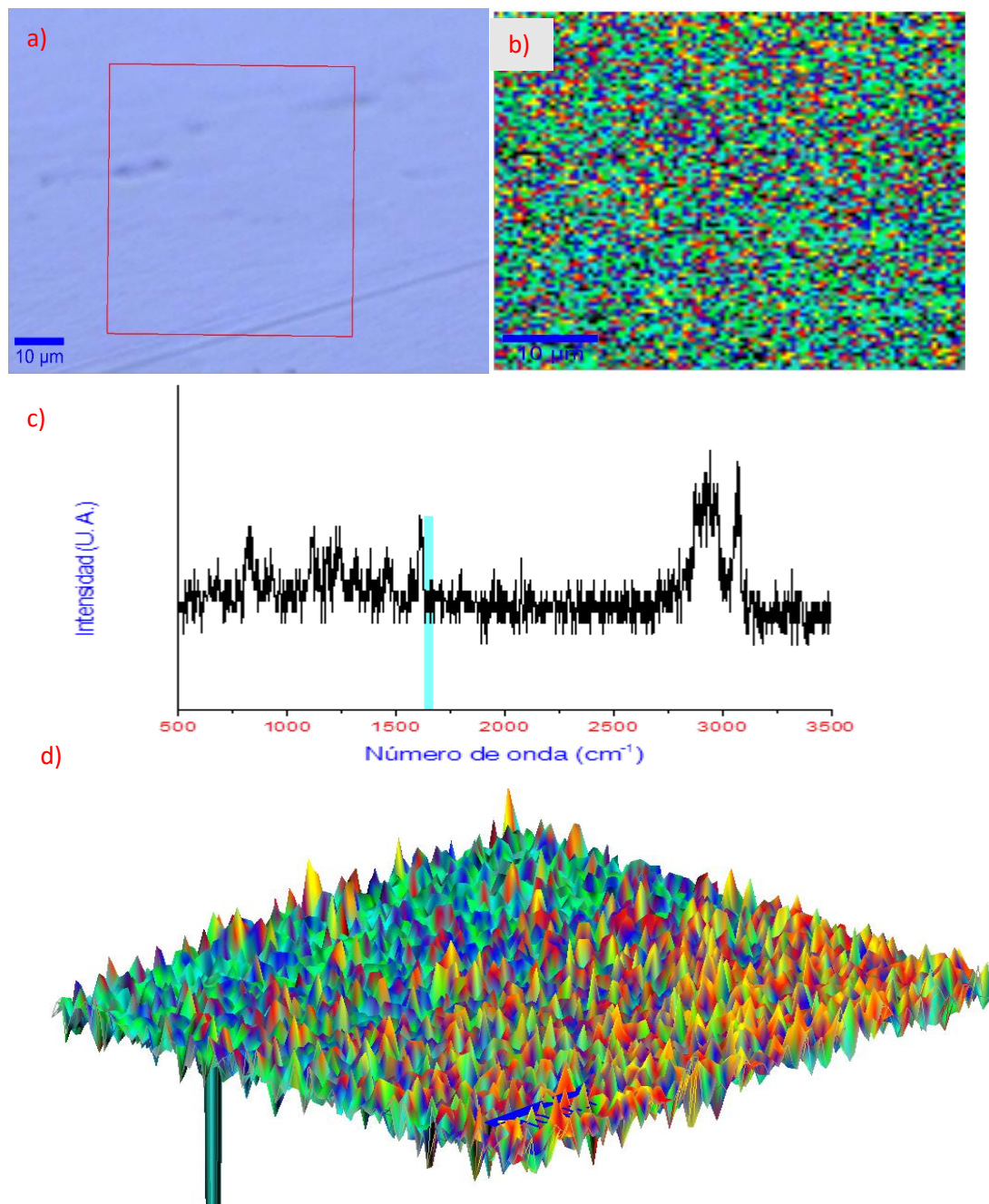


Fig. 3-29 a) Microscopía óptica de la superficie de fractura de la resina epóxica MD b) Mapeo Raman de la superficie de fractura de la resina epóxica MD c) Espectro Raman de la resina epóxica MD d) Imagen tridimensional de la resina epóxica MD

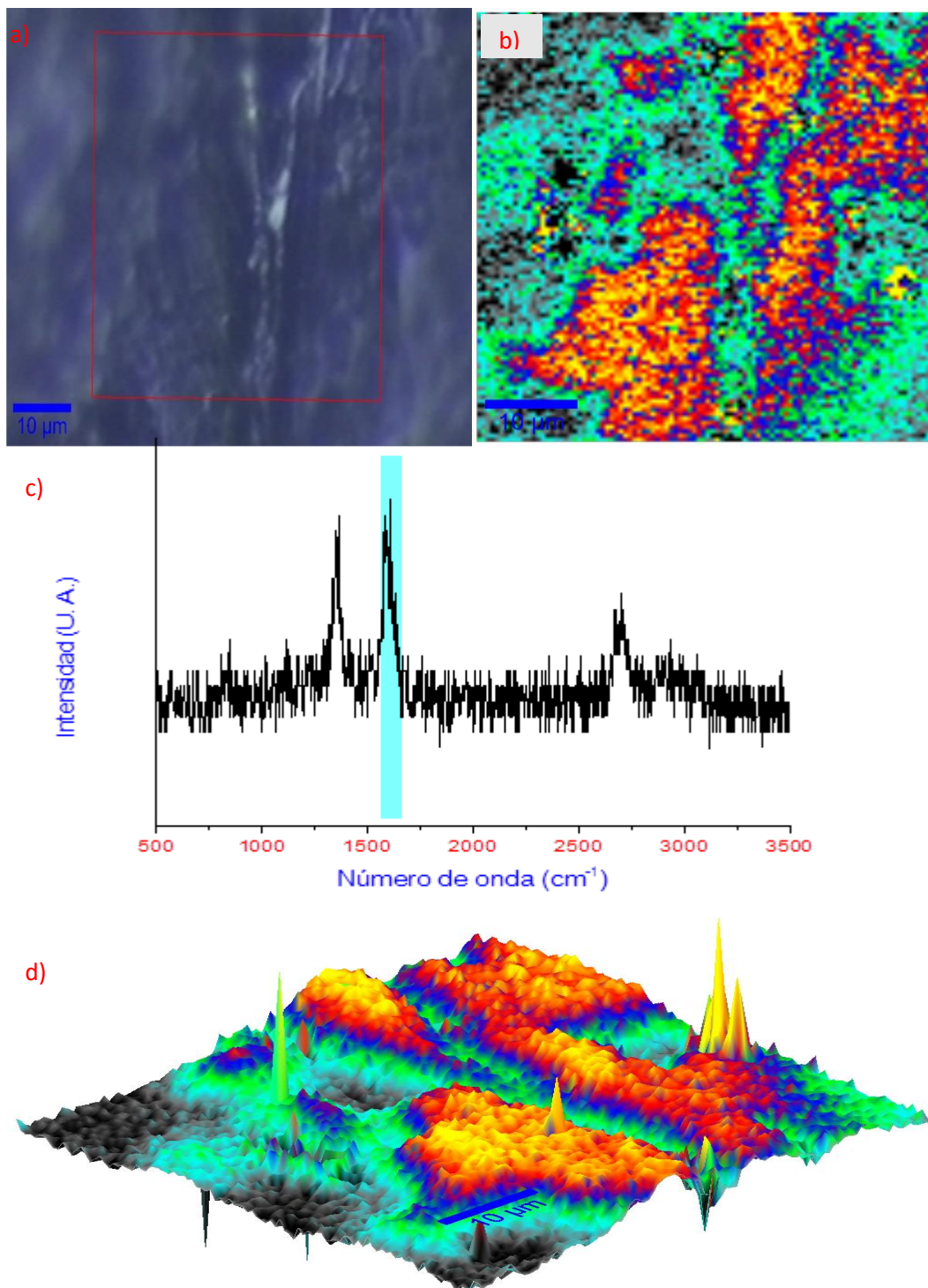


Fig. 3-30 a) Microscopía óptica de la superficie de fractura de NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD b) Mapeo Raman de NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD c) Espectro Raman NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD d) Imagen tridimensional NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD.

En la Figura 3-30 a, se observa estrías de la superficie de fractura del nanocomposito, así como un patrón en V típico de una fractura sometida a alta deformación plástica como se comentó en la microscopia electrónica de barrido discutida anteriormente. A partir de la zona señalada en rojo de la Figura 3-30 a, se obtuvo un mapeo Raman de la zona de fractura Figura 3-30 b, en esta imagen se observa que la mayor densidad de los nanomateriales de carbono se encuentra en las regiones con el color amarillo. Además, el patrón de fractura y las estrías coinciden con la topología de la imagen obtenida a partir de las mediciones tanto superficial como a 2.5 y 5 μm de profundidad en la misma región de la muestra construidas a partir de la banda señalada en el intervalo de 1600-1630 cm^{-1} , región del espectro influenciada por la presencia de la banda G típica en los nanomateriales de carbono [231]. Estos resultados están relacionados con las propiedades mecánicas que, si bien en este nanocomposito no ostentan un valor mayor que la resina epóxica MD, ilustra la manera en que el frente de fractura se propaga de diferente manera cuando existe una densidad de nanomateriales en la muestra.

4. CONCLUSIONES

La modificación química desarrollada en dos pasos, que involucra energías de ultrasonido y microondas, permitió la modificación superficial de los NTC sin un daño estructural excesivo, reflejado como una disminución en sus propiedades mecánicas. Por un lado, las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y Raman mostraron las señales típicas de las nanoestructuras 1D después de la oxidación en dos pasos. Además, la morfología observada en las micrografías obtenidas por MET de los ONTC corresponden a los materiales 1D con un mínimo daño estructural.

De acuerdo con los resultados de la prueba de impacto Izod, la presencia de los grupos funcionales en los materiales 2D como el OG, mejoran y estabilizan la dispersión de las nanoestructuras en la matriz polimérica. El OGR no mostró mejoras importantes cuando se adicionó a la matriz a pesar de la presencia de los grupos funcionales remanentes y la restauración del carácter sp^2 . Sin embargo, cuando se adiciona el OGR y los ONTC en un mismo material, como en el nanocomposito ONTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD la dispersión de estos materiales se incrementa, como sugieren los resultados de la resistencia al impacto. A partir de esto se pueden inferir dos cosas. Primero, la reducción química con LAA reestablece las características mecánicas características de hojas gráficas, sin embargo, el reapilamiento del OGR es inevitable. Segundo, la adición de los ONTC mantiene estable la dispersión de las hojas de OGR como resultado del efecto sinérgico de los materiales 1D y 2D.

Los valores de resistencia al impacto más altos en los nanocompositos, los obtuvieron los materiales con la mezcla de nanorefuerzos OG y ONTC en sus diferentes concentraciones. Los resultados evidencian la importancia de los grupos funcionales para mejorar y estabilizar la dispersión de los nanomateriales en la matriz polimérica. Esto se corroboró mediante la caracterización de la superficie de fractura de los nanocompositos a través de la MEB, donde las diferencias en los patrones de los nanocompositos evidenciaron en algunos materiales una dispersión homogénea, así como una mejor interfaz matriz-refuerzo. Adicionalmente, la caracterización mediante el mapeo Raman exhibió coincidencias acerca de la dispersión y distribución de las nanoestructuras en la superficie de fractura de los nanocompositos.

Las micrografías de MET de los nanocompositos MD mostraron nanoestructuras 3D formadas a partir de estructuras 1D y 2D en los cortes de las muestras. Estas nanoestructuras híbridas forman una red interconectada que origina distintos mecanismos dentro de la matriz polimérica reflejándose en las propiedades mecánicas, termo-mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanocompositos.

La comparación de la superficie de fractura entre los nanocompositos MD y nanocompositos ML, evidenció notables diferencias en los patrones formados después de la prueba de impacto Izod. Es importante destacar la influencia del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas finales de los materiales. En el caso de los nanocompositos MD el efecto sinérgico directo obtenido de la interacción refuerzo-matriz y refuerzo-refuerzo incrementó la resistencia al impacto de estos materiales. A diferencia de los nanocompositos ML, que solo se beneficiaron de un efecto sinérgico indirecto donde no hubo la formación las nanoestructuras híbridas 3D y que se reflejó en la resistencia al impacto de estos nanocompositos.

El E' de los nanocompositos multidimensión (por ejemplo, NTC-OGR 0.1-0.1 % peso MD y ONTC-OG % peso MD) mostró una mejora en la respuesta elástica de los nanocompositos, este incremento en la rigidez de los materiales muestra un mejor desempeño termo-mecánico de los nanocompositos reforzados con las combinaciones de los nanomateriales 1D y 2D con bajos porcentajes de refuerzo en comparación de los nanocompositos reforzados con una sola nanoestructura.

Los cambios en las propiedades eléctricas y térmicas de los nanocompositos evidencian la red interconectada formada en la matriz polimérica, capaz de cambiar la naturaleza de aislante eléctrico de un polímero como la resina epóxica a un material semiconductor como en el caso del nanocomposito NTC-OGR 0.5-0.5 % peso MD o mejorar la conductividad térmica de los materiales hasta 34 % como el nanocomposito ONTC-OG 0.5-0.1 % peso MD demostró en las pruebas de conductividad térmica.

Referencias bibliográficas

- [1] H. Farzana , M. Hojjati , M. Okamoto y R. E. Gorga , «Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, processing, manufacturing , and application: An Overview,» *Journal of Composite Materials* , vol. 40, pp. 1511-1575, 2006.
- [2] S. Sultana , Rafiuddin , M. Z. Khan , K. Umar y M. Muneer , «Electrical, thermal, photocatalytic and antibacterial studies of metallic oxide nanocomposite doped polyaniline,» *Journal of Material Science*, vol. 29, pp. 795-800, 2013.
- [3] H. Tai , Y. Jiang , G. Xie y J. Yu , «Preparation, characterization and comparative NH₃-sensing characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films,» *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 605-613, 2010.
- [4] M. Rallini , M. Natali , J. M. Kenny y L. Torre , «Effect of boron carbide nanoparticles on the fire reation and fire resistance of carbon fiber/epoxy composites,» *Polymer*, vol. 54, pp. 5154-5165, 2013.
- [5] X. Fang , L. Fan , Q. Ding , X. Yao , Y. Wu , J. Hou , X. Wang , Z. Yu , G. Cheng y Y. Hu , «Thermal energy storage performance of paraffin-based composite phase change materials filled with hexagonal nitride nanosheets,» *Energy conversion and Management* , vol. 80, pp. 103-109, 2014.
- [6] R. Wang , Z. Li, W. Liu , W. Jiao , L. Hao y F. Yang , «Attapulgite-graphene oxide hybrids as thermal and mechanical reinforcements for epoxy composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 87, pp. 29-35, 2013.
- [7] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai , L. Schlagenhauf, F. A. Nuesch y B. T. T. Chub , «Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites,» *Carbon* ,vol. 50, pp. 5380-5386, 2012.
- [8] C. Dong y I. J. Davies , «Flexural and tensile strenghs of unidirectional hybrid epoxy composites reinforced by S-2 glass and T700S carbon fibres,» *Materials and Design*, vol. 54, pp. 955-966, 2014.
- [9] K. Zhang , Y. Gu , M. Li y Z. Zhang , «Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber/epoxy composite fabricated using assisted resin infusion molding,» *Materials and Design*, vol. 54, pp. 624-631, 2014.
- [10] S. Iijima , «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Letters to Nature* , vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [11] Y. Kojima , A. Usuki , M. Kawasumi, A. Okada , Y. Fukushima , T. Kurachi y O. Kamigaito , «Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid,» *Journal of Materials Research* , vol. 8, pp. 1185-1190, 1993.
- [12] P. M. Ajayan , O. Stephan , C. Colliex y D. Trauth, «Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite,» *Science New Series*, vol. 265, pp. 1212-1214, 1994.
- [13] L. S. Schadler , S. C. Giannaris y P. M. Ajayan , «Load transfer in carbon nanotube epoxy composites,»

-
- Applied Physics Letters* , vol. 73, pp. 3842-3844, 1998.
- [14] C. Velasco-Santos , A. L. Martínez-Hernández y V. M. Castaño , «Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces,» *Composite Interfaces*, vol. 11, pp. 567-586, 2005.
- [15] M. Nadler , J. Werner , T. Mahrholz, U. Riedel y W. Hufenbach , «Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites,» *Composites: Part A*, vol. 40, pp. 932-937, 2009.
- [16] R. He , X. Pei , L. Pan , L. Tian, F. Luo, L. Sui, Q. Wan y J. Wang , «Effects of ultrasonic radiation intensity on the oxidation of single walled carbon nanotubes in a mixture of sulfuric and nitric acids,» *NANO: Brief reports and reviews* , vol. 8, pp. 1350040-1350049, 2013.
- [17] K. S. Novoselov , A. K. Geim, S. V. Morozov , D. Jiang , Y. Zhang, S. V. Dubonos , I. V. Grigorieva y A. A. Firsov , «Electric field in atomically thin carbon films,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [18] D. Wang , X. Zhang , J.-W. Zha , J. Zhao , Z.-M. Dang y G.-H. Hu , «Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold,» *Polymer*, vol. 54, pp. 1916-1922, 2013.
- [19] Z. Li , R. J. Young , R. Wang , F. Yang , L. Hao , W. Jiao y W. Liu , «The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites,» *Polymer*, vol. 54, pp. 5821-5829, 2013.
- [20] V. Singh , D. Joung , L. Zhai, S. Das , S. I. Khondaker y S. Seal , «Graphene based materials; Past, present and future,» *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 1178-1271, 2011.
- [21] W. Kim y S. Nair , «Membranes from nanoporous 1D and 2D materials: A review of opportunities, developments, and challenges,» *Chemical Engineering Science*, vol. 104, pp. 908-924, 2013.
- [22] M. Gudarzi y F. Sharif , «Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide,» *eXPRESS Polymer Letters* , vol. 6, pp. 1017-1031, 2012.
- [23] E. T. Thostenson , W. Z. Li , D. Z. Wang , Z. F. Ren y T. W. Chou , «Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites,» *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 6034-6037, 2002.
- [24] E. T. Thostenson, C. Li y T.-W. Chou , «Nanocomposite in context,» *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 491-516, 2005.
- [25] A. Godara , L. Mezzo , F. Luizi , A. Warrier , S. V. Lomov , A. W. van Vuure, L. Gorbatikh , P. Moldenaers y I. Verpoest , «Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 47, pp. 2914-2923, 2009.
- [26] J. Rausch y E. Mäder , «Health monitoring in continuous glass fibre reinforced thermoplastics: Manufacturing and application of interphase sensors based on carbon nanotubes,» *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 1589-1596, 2010.
- [27] L. Dong , F. Hou , Y. Li , L. Wang , H. Gao y Y. Tang , «Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composites,» *Composites: Part A* , vol. 56, pp. 248-255, 2014.

-
- [28] X. Yang , Z. Wang , M. Xu, R. Zhao y X. Liu , «Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastics composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet,» *Materials and Design*, vol. 44, pp. 74-80, 2013.
- [29] M. Safdari y M. S. Al-Haik , «Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite,» *Carbon*, vol. 64, pp. 111-121, 2013.
- [30] C. Soldano, A. Mahmood y E. Dujardin , «Production, properties and potential of graphene,» *Carbon*, vol. 48, pp. 2127-2150, 2010.
- [31] J. Chen , J. Chunyang y Z. Wan , «Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor,» *Synthetic Metals*, vol. 189 , pp. 69-76, 2014.
- [32] K. E. Prasad , B. Das, U. Maitra, U. Ramamutry y C. Rao , «Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons,» *PNAS*, vol. 32, pp. 13189-13198, 2009.
- [33] Y. G. Jeong y J. An , «Effect of mixed carbon filler composition on electric heating behaviour of thermally-cured epoxy-based composite films,» *Composites: Part A*, vol. 56, pp. 1-7, 2014.
- [34] E. Dervishi , F. Hategekimana , L. Boyer , F. Watanabe , T. Mustafa , A. Biswas , A. R. Biris y A. S. Biris , «The effect of carbon nanotubes and graphene on the mechanical properties of multi-component polymeric composites,» *Chemical Physics Letters*, vol. 590, pp. 126-130, 2013.
- [35] H. Im y J. Kim , «Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite,» *Carbon*, vol. 50, pp. 5429-5440, 2012.
- [36] S.-Y. Yang , W.-N. Lin , Y.-L. Hunag , H.-W. Tien , J.-Y. Wang , C.-C. M. Ma, S.-M. Li y Y.-S. Wang , «Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites,» *Carbon*, vol. 49, pp. 793-803, 2011.
- [37] S. M. Zhang , L. Lin , H. Deng , X. Gao , E. Bilotti , T. Pejis , Q. Zhang y Q. Fu , «Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions,» *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 6, pp. 159-168, 2012.
- [38] W. Li, A. Dichiara y J. Bai, «Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high -performance multifunctional reinforcements in epoxy composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 74, pp. 221-227, 2013.
- [39] L. Yue , G. Pircheraghi , Monemian y I. Zlozcower, «Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets-Dispersion y synergy effects,» *Carbon*, vol. 78, pp. 268-278, 2013.
- [40] D. Hun Yi, J. Yoo , S. Mahapatra , A. Kim y W. Cho , «The synergistic effect of the combined thin multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides on photothermally actuated shape memory polyurethane composites.,» *Journal of colloids and Interface Science*, vol. 432, pp. 128-134, 2014.

-
- [41] S. Araby , N. Saber, X. Ma, N. Kawashima, H. Kang , H. Shen , J. Ma, L. Zhang , J. Xu, P. Majewski y J. Ma , «Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites.,» *Material and Design*, vol. 65, pp. 690-699, 2015.
- [42] H.-P. Chang , H.-C. Liu y C.-S. Tan, «Using supercritical CO₂-assisted mixing to prepare graphene/carbon nanotube/epoxy nanocomposites,» *Polymer*, vol. 75, pp. 125-133, 2015.
- [43] T. Subhani, M. Latif , I. Ahmad , S. A. Rakha, N. Ali y A. A. Khurram , «Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds,» *Materials and Design*, vol. 87, pp. 436-444, 2015.
- [44] N. Domun, K. R. Paton, H. Hadavinia, T. Sainsbury, T. Zhang y H. Mohamud, «Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers,» *Materials*, vol. 10, pp. 1179-1196, 2017.
- [45] Z. A. Ghaleb, M. Mariatti y Z. M. Ariff, «Synergy effects of graphene and multiwalled carbon nanotubes hybrid system on properties of epoxy nanocomposites,» *Journal of reinforced plastics & composites*, vol. 36, pp. 685-695, 2017.
- [46] Y. Li, R. Umer , A. Isakovic, Y. A. Samad , L. Zheng y K. Liao, «Synergistic toughening of epoxy with carbon nanotubes and graphene oxide for improved long-term performance,» *RSC publishing*, vol. 3, pp. 8849-8856, 2013.
- [47] S. Song y Y. Zhang, «Carbon nanotube/reduced graphene oxide hybrid for simultaneously enhancing the thermal conductivity and mechanical properties of styrene -butadiene rubber,» *Carbon*, vol. 123, pp. 158-167, 2017.
- [48] J. Wang , X. Jin, H. Wu y S. Guo, «Polyimide reinforced with hybrid graphene oxide @ carbon nanotube: Toward high strength, toughness, electrical conductivity,» *Carbon*, vol. 123, pp. 502-513, 2017.
- [49] X. J. Shen , X. P. Pei, Y. Liu y S. Y. Fu, «Tribological performance of carbon nanotube-graphene oxide hybrid/epoxy composites,» *Composites: Part B*, vol. 57, pp. 120-125, 2014.
- [50] G. Mittal , V. Dhand , Y. K. Rhee, S.-J. Park y W. R. Lee , «A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 11-25, 2015.
- [51] L. Ramos-Galicia , L. N. Mendez , A. L. Martínez-Hernández , A. Espindola-Gonzalez , I. R. Galindo-Esquivel , R. Fuentes-Ramirez y C. Velasco-Santos , «Improved performance of an epoxy matrix as a result of combining graphene oxide and reduced graphene,» *International Journal of Polymer Science*, vol. 2013, ID 493147, 2013.
- [52] Z. A. Ghaleb , M. Mariatti y Z. M. Ariff , «Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading,» *Composites: Part A* , vol. 58, pp. 77-83, 2014.
- [53] M. Peng-Cheng , N. A. Siddiqui, G. Marom y K. Jang-Kyo , «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites: Part A*, vol. 41, pp.

- 1345-1367, 2010.
- [54] A. Montazeri y M. Chitsazzadeh, «Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites,» *Materials and Design*, vol. 56, pp. 500-508, 2014.
- [55] N. Lachman y H. D. Wagner , «Correlation between interfacial molecular structure and mechanics in CNT/epoxy nano-composites,» *Composites: Part A*, vol. 41, pp. 1093-1098, 2010.
- [56] K. Hu , D. D. Kulkarni , I. Choi y V. V. Tsukruk , «Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications,» *Progress in polymer science*, vol. 39, pp. 1934-1972, 2014
- [57] K. MacKenzie , O. Dunens y A. T. Harris , «A review of carbonnanotube purification by microwave assisted acid digestion,» *Separation and Purification Technology*, vol. 66, pp. 209-222, 2009.
- [58] B. Fiedler , H. F. Gojny , M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nolte y K. Schulte , «Fundamental aspects of nano-reinforced composites,» *Composite Science and Technology* , vol. 66, pp. 3115-3125, 2006.
- [59] A. Dowling , «Nanoscience & nanotechnologies: opportunities and uncertainties,» 2004. [En línea]. Available: <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm> [Último acceso: Marzo 2014].
- [60] C. Gómez-Navarro , J. C. Meyer , R. S. Sundaram , A. Chuvilin , S. Kurasch , M. Burghard , K. Kern y U. Kaiser , «Atomic structure of reduced graphene oxide,» *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1144-1148, 2010.
- [61] S. Zhang , S. Yin , C. Rong , H. P. Z. Jiang y G. Wang , «Synergistic effects of functionalized graphene and functionalized multi-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of poly(ether sulfone) composites,» *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 3125-3134, 2013.
- [62] Y.-J. Wan , L.-C. Tang , L.-X. Gong , D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang y G.-Q. Lai, «Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties,» *Carbon*, vol. 69, pp. 467-480, 2014.
- [63] A. Besednjak , de *Materiales compuestos, procesos de fabricacion de embarcaciones.*, Barcelona España , Ediciones UPC , 2005.
- [64] D. Ratna , *Handbook of thermoset resins*, Shawbury: iSmithers, 2009.
- [65] R.-M. Wang , S.-R. Zheng y Y.-P. Zheng , «Matrix materials,» de *Polymer matrix composites and technology*, First ed., Cambridge, Sawston: Woodhead Publishing, 2011, pp. 101-176.
- [66] P. K. Mallick, «Materials,» de *Fiber-reinforced composites*, 3rd. ed., Boca Raton, Florida : CRC Press, 2007, pp. 48-127.
- [67] P. Morgan, *Polymer Matrices for Carbon Fiber Composites*, Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2005, pp. 501-549.
- [68] K. K. Chawla , «Polymer Matrix Composites,» de *Composite Materials*, Birmingham, Alabama: Springer, 2013, pp. 136-195.

-
- [69] M. A. Xaviour y H. G. Prashantha Kumar , «Processing and Characterization Techniques of Graphene Reinforced Metal Matrix Composites (GRMMC); A Review,» *Materials Today*, vol. 4, pp. 3334-3341, 2017.
- [70] P. Miranzo , M. Belmonte y M. I. Osendi , «From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 3649-3672, 2017.
- [71] R. Wang , S. Zheng y Y. G. Zheng , «Introduction to polymer matrix composites,» de *Polymer Matrix Composites and Technology*, First ed., Beijing, Science Press, 2011, pp. 1-25.
- [72] C. Soutis, «Fibre reinforced composites in aircraft construction,» *Progress in aerospace sciences*, vol. 41, pp. 143-151, 2005.
- [73] L. Zhang, H. Qi, G. Li, D. Wang, T. Wang, Q. Wang y G. Zahng, «Significantly enhanced wear resistance of PEEK by simply filling with modified graphitic carbon nitride,» *Materials & Design*, vol. 129, pp. 192-200, 2017.
- [74] X. Liu, Y. Cheng, X. Li y J. Dong , «High-efficiency and conveniently recyclable photo-catalysts for dye degradation based on urchin-like CuO microparticle/polymer hybrid composite,» *Applied Surface Science*, vol. 439, pp. 784-791, 2018.
- [75] J. N. Reddy, «Equations of anisotropic elasticity, virtual work principles, and variational methods,» de *Mechanics of laminated composite plates and shells*, 2 ed., Whashington, CRC Press, 2003, pp. 1-3.
- [76] V. V. Pokropivny y V. V. Skorokhod , «Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface engineering in nanomaterial science,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 27, pp. 990-993, 2007.
- [77] S. G. Prolongo , A. Jiménez-Suárez , R. Moriche y A. Ureña , «Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites,» *European polymer Journal*, vol. 53, pp. 292-301, 2014.
- [78] S. Gopal , S. Rana, J. W. Cho, L. Li y S. H. Chan, «Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes,» *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 837-867, 2010.
- [79] J. D. Menczel y B. Prime , *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Hoboken : John Wiley & Sons. , 2009.
- [80] T. Ojeda , «Polymers and the Enviroment,» de *Polymer Science*, Intech , 2013, pp. 1-34.
- [81] C. Augustsson y N. Malgrem , *Epoxy Handbook*, Ytterby Suiza : Nils Malmgrem AB , 2004.
- [82] S. Jana y W.-H. Zhong , «Curing characteristics of an epoxy resin in the presence of ball-milling graphite particles,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1987-1997, 2009.
- [83] L. Vertuccio, S. Russo, M. Raimondo, K. Lafdi y L. Guadagno, «Influence of carbon nanofillers on the curing kinetics of Epoxy-Amine resin,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 90437-90450, 2015.

-
- [84] H. O. Pierson , «The element carbon,» de Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Park Ridge, New Jersey : Noyes Publications, 1993, pp. 11-42.
- [85] R. Chang, Chemistry, New York, New York: McGraw-Hill, 2010.
- [86] J. Cruz-Guardado, M. E. Osuna-Sánchez, J. I. Ortíz-Robles y G. Ávila-García, Química del carbono, Culiacán, Sinaloa: Once Ríos Editores, 2015
- [87] R. B. Heimann , S. E. Evsyukov y Y. Koga , «Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization,» *Letters to Editor* , pp. 1654-1658, 1997.
- [88] H. W. Kroto , J. R. Heath, S. C. O'Brien , R. F. Curl y R. E. Smalley , «C60: Buckminsterfullerene,» *Letters to Nature* , vol. 318, pp. 162-167, 1985.
- [89] V. Bhoi , S. Kumar y C. N. Murthy , «The self-assembly and aqueous solubilization of [60] fullerene with disaccharides,» *Carbohydrate Research* , vol. 359, pp. 120-127, 2012.
- [90] A. K. Geim y K. S. Novoselov , «The rise of graphene,» *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [91] C. Zhou , G. Ji, Z. Chen , M. Wang , A. Addad , D. Schryvers y H. Wang , «Fabrication, interface characterization and modeling of oriented graphite flakes/Si/Al composites for thermal management applications,» *Materials and Design* , vol. 63, pp. 719-728, 2014.
- [92] X. Lu y Z. Hu , «Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling,» *Composites: Part B*, vol. 43, pp. 1902-1913, 2012.
- [93] M.-K. Yeh, T.-H. Hsieh y N.-H. Tai , «Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy,» *Materials Science and Engineering A*, Vols. 483-484, pp. 289-292, 2008.
- [94] Z. Han y A. Fina, «Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,» *Progress in Polymer Science* , vol. 36, pp. 914-944, 2011.
- [95] N. J. Coleman , U. Khan , W. J. Blau y Y. K. Gun'ko , «Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites,» *Carbon* , vol. 44, pp. 1624-1652, 2006.
- [96] F. H. Gojny , M. H. G. Wichmann , B. Fiedler , W. Bauhofer y K. Shulte , «Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites,» *Composites: Part A* , vol. 36, pp. 1525-1535, 2005.
- [97] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y R. Saito , «Physics of carbon nanotubes,» *Carbon* , vol. 33, pp. 883-891, 1995.
- [98] J. H. Lehman, M. Terrones , E. Mansfield , K. E. Hurst y V. Meunier , «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 49, pp. 2581-2602, 2011.
- [99] M. Daenen, R. D. de Fouw , B. Hamers , P. G. A. Janssen , K. Schouteden y M. A. J. Veld , «The Wondrous World of Carbon Nanotubes,» TU/e, Eindhoven , 2003.

-
- [100] F. Henrich, C. Chan, V. Moore, M. Rolandi y M. O'connell, «The element carbon,» de *Carbon nanotubes properties and applications*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2006, pp. 1-20.
- [101] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis y C. Galiotis, «Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,» *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 357-401, 2010.
- [102] M. Sireesha, V. J. Babu y S. Ramakrishna, «Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 223, pp. 43-63, 2017.
- [103] A. Montazeri, «The effect of functionalization on the viscoelastic behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites,» *Materials and Design*, vol. 45, pp. 510-517, 2013.
- [104] N. Mahmood, M. Islam, A. Hameed y S. Saeed, «Polyamide/6Multiwalled carbon nanotubes nanocomposites with modified morphology and thermal properties,» *Polymers*, vol. 5, pp. 1380-1391, 2013.
- [105] D. Wang, K. Wang, H. Wu, Y. Luo, L. Sun, Y. Zhao, J. Wang, L. Jia, K. Jiang, Q. Li, S. Fan y J. Wang, «CO₂ oxidation of carbon nanotubes for lithium-sulfur batteries with improved electrochemical performance,» *Carbon*, vol. 132, pp. 370-379, 2018.
- [106] M. Sheikhpour, A. Golbabaie y A. Kasaeian, «Carbon nanotubes: A review of novel strategies for cancer diagnosis and treatment,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 76, pp. 1289-1304, 2017.
- [107] C.-M. Chen, M. Chen, Y.-W. Peng, C.-H. Lin, L.-W. Chang y C.-F. Chen, «Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes,» *Diamond & related materials*, vol. 14, pp. 798-803, 2005.
- [108] A. Maleki, «Green oxidation protocol: Selective conversions of alcohols and alkenes to aldehydes, ketones and epoxides by using a new multiwall carbon nanotube-based hybrid nanocatalyst via ultrasound irradiation,» *Ultrasonics - Sonochemistry*, vol. 40, pp. 460-464, 2017.
- [109] B. M. Yoo, H. J. Shin, H. W. Yoon y H. B. Park, «Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, p. 39628, 2014.
- [110] D. G. D. Galpaya, J. F. S. Fernando, L. Rintoul, N. Motta, E. R. Waclawik, C. Yan y G. A. Gerge, «The effect of graphene oxide and its oxidized debris on the cure chemistry and interphase structure of epoxy nanocomposites,» *Polymer*, vol. 71, pp. 122-134, 2015.
- [111] N. A. Abdel Ghany, S. A. Elsherif y H. T. Handal, «Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, pp. 93-107, 2017.
- [112] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch y R. J. Young, «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,» *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 75-127, 2017.
- [113] J. M. Tour, «Top-Down versus Bottom-Up fabrication of graphene-based electronics,» *Chemistry of materials*, vol. 26, pp. 163-171, 2014.

- [114] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg y R. Fasel, «Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons,» *Nature*, vol. 466, pp. 470-473, 2010.
- [115] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielaski y S. R. Rouff, «The chemistry of graphene oxide,» *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 228-240, 2010.
- [116] H. Bai, C. Li y G. Shi, «Functional composite materials based on chemically converted graphene,» *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1089-1115, 2011.
- [117] H. Jeon, J. Park y M. Y. Shon, «Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 849-853, 2013.
- [118] E. Jimenez-Cervantes Amieva, J. López-Barroso, A.-L. Martínez-Hernández y C. Velasco-Santos, «Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules,» de *Recent Advances in Graphene Research*, P. Nayak, Ed., InTech, 2016, pp. 257-296.
- [119] C. K. Chua y M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,» *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 291-312, 2014.
- [120] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen y R. S. Rouff, «Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate),» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 155-158, 2006.
- [121] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, «Graphene-based composite materials,» *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 2006a.
- [122] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.
- [123] K. Bustos-Ramírez, A. L. Martínez-Hernández, G. Martínez-Barrera, M. de Icaza, V. M. Castaño y C. Velasco-Santos, «Covalently bonded chitosan an graphene oxide via Redox reaction,» *Materials*, vol. 6, pp. 911-926, 2013.
- [124] W. Brostow, S. H. Goodman y J. Wahrmund, «Epoxy,» de *Handbook of Thermoset Plastics*, Third ed., H. Dodiuk y S. H. Goodman, Edits., Chadds Ford, PA: Elsevier, 2014, pp. 191-252.
- [125] B. Dewprashad y E. J. Einsenbraun, «Fundamentals of epoxy formulation,» *Journal of Chemical Education*, vol. 71, pp. 290-295, 1994.
- [126] J. L. Rivera-Armenta, C. G. Flores-Hernández, R. Z. Del Angel-Aldana, A. M. Mendoza-Martínez, C. Velasco-Santos y A. L. Martínez-Hernández, «Evaluation of Graft Copolymerization of Acrylic Monomers Onto Natural Polymers by Means Infrared Spectroscopy,» de *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, Intech, 2012.
- [127] M. S. Dresselhaus, A. Jorio y R. Saito, «Characterization Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,» *Annual review of condensed matter Physics*, vol. 1, pp. 89-108, 2010.

- [128] C. Domínguez , M. Aroca y J. Rodríguez, «Izod impact tests of polypropylenes: The clamping pressure influence,» *Polymer testing*, vol. 25, pp. 49-55, 2006.
- [129] K. P. Menard, *Dynamical Mechanical Analysis a practical introduction*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999.
- [130] T. K. Bindu Sharmila, A. B. Nair , B. T. Abraham, P. M. Sabura Beegum y E. T. Thachil , «Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications,» *Polymer*, vol. 55, pp. 3614–3627, 2014.
- [131] R. W. Kellsall , I. W. Hamley y M. Geoghegan , *Nanoscale Science and Technology*, Chichester : John Wiley & Sons Ltd , 2005.
- [132] L.-C. Tang , Y.-J. Wan , D.-Y. Yan , Y.-B. Pei , L. Zhao , Y.-B. Li , L.-B. Wu, J.-X. Jiang y G.-Q. Lai, «The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 60, pp. 16-27, 2013.
- [133] P. J. Treado y M. P. Nelson, «Raman Imaging,» de *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley & Sons, 2006.
- [134] S. F. Corbin y D. M. Turriff, «Thermal Diffusivity by The Laser Flash Technique,» de *Characterization of Materials*, 2 nd edition ed., E. N. Kauffmann, Ed., John Wiley & Sons, 2012, pp. 510-516.
- [135] C. Branca , F. Frusteri, V. Magazù y A. Mangione, «Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy,» *J. Phys. Chem.*, vol. 108, pp. 3469-3473, 2004.
- [136] X. Ling , Y. Wei , L. Zou y S. Xu , «The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes,» *Applied Surface Science* , vol. 276, pp. 159-166, 2013.
- [137] L. Yanyan, T. A. Kurniawan, A. B. Albadarin y G. Walker , «Enhanced removal of acetaminophen from synthetic wastewater using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) chemically modified with NaOH, HNO₃/H₂SO₄, ozone, and/or chitosan,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 251, pp. 369-377, 2018.
- [138] S. Bibi , T. Yasin, M. Nawaz y G. J. Price, «Comparative study of the modification of multi-wall carbon nanotubes by gamma irradiation and sonochemically assisted acid etching,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 207, pp. 23-29, 2018.
- [139] M. de la Luz-Asunción, V. Sánchez-Mendieta, A. L. Martínez-Hernández , V. M. Castaño y C. Velasco-Santos , «Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Carbon Nanomaterials of One and Two Dimensions: Kinetic and Equilibrium Studies,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, n° 405036, 2015.
- [140] L. Stobinsky , B. Lesiak , L. Köver , J. Tóth , S. Biniak , G. Trykowski y J. Judek , «Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 501, pp. 77-84, 2010.
- [141] C. Min , D. Liu, C. Shen, Q. Zhang, H. Song, S. Li, X. Shen, M. Zhu y K. Zhang, «Unique synergistic effects of graphene oxide and carbon nanotube hybrids on the tribological properties of polyimide

- nanocomposites,» *Tribology International*, vol. 117, pp. 217-224, 2018.
- [142] A. Ghozatloo, A. M. Rhasidi y M. Shariaty-Niasar , «Effects of surface modification on the dispersion and thermal conductivity of CNT/water nanofluids,» *International Communications in Heat and Mass Transfer* , vol. 54, pp. 1-7, 2014.
- [143] T. Kavinkumar y S. Manivannan, «Improved dielectric behaviour of graphene oxide-multiwalled carbon nanotube nanocomposite,» *Vacuum*, vol. 148, pp. 149-157, 2018.
- [144] J. Coates, «Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,» de *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chinchester 2000, John Wiley & Sons, 2000, pp. 1-23.
- [145] F. V. Ferreira, F. S. Brito, W. Francheschi, E. A. N. Simonetti, L. S. Clvidanes, M. Chipara y K. Lozano, «Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, pp. 100-109, 2018.
- [146] Y. Guo, G. Xu, X. Yang, K. Ruan, T. Ma, Q. Zhang , J. Gu, Y. Wu, H. Liu y Z. Guo, «Significantly Enhanced and Precisely Modeled Thermal Conductivity in Polyimide Nanocomposites by Chemically Modified Graphene via in-situ Polymerization and Electrospinning-hot press Technology,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, pp. 3004-3015, 2018.
- [147] L. Dashairya, M. Rout y P. Saha, «Reduced graphene oxide-coated cotton as an efficient absorbent in oil-water separation,» *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 1, pp. 135-148, 2018.
- [148] J. López-Barroso, A. L. Martínez-Hernández , J. L. Rivera-Armenta y C. Velasco-Santos, «Multidimensional Nanocomposites of Epoxy Reinforced with 1D and 2D Carbon Nanostructures for Improve Fracture Resistance,» *Polymers*, vol. 10, pp. 281-300, 2018.
- [149] J. Zhang, H. Yang , G. Shen , P. Cheng , J. Zhang y S. Guo , «Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid,» *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 1112-1114, 2010.
- [150] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen y R. J. Kalenczuk , «Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes-preparation and characterization,» *Materials Characterization*, vol. 61, pp. 185-191, 2010.
- [151] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano y J. M. Kenny, «Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy,» *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 827-832, 2003.
- [152] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield , K. E. Hurst y V. Meunier , «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 49, pp. 2581-2602, 2011.
- [153] A. Abouelsayed, B. Anis , S. Hassaballa, A. S. G. Khalil, U. M. Rashed, K. A. Eid, E. Al-Ashkar y W. El hotaby, «Preparation, characterization, Raman, and terahertz spectroscopy study on carbon nanotubes, graphene nano-sheets, and onion like carbon materials,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 189, pp. 127-135, 2017.
- [154] S. Osswald, M. Havel y Y. Gogotsi, «Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, pp. 728-736, 2007.

-
- [155] P. Mahanandia, P. N. Vishwakarma, K. K. Nanda, V. Prasad, K. Barai, A. K. Mondal, S. Sarangi, G. K. Dey y S. V. Subramanyam, «Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis,» *Solid State Communications*, vol. 145, pp. 143-148, 2008.
- [156] A. Jorio y A. G. Souza Filho, «Raman studies of carbon nanostructures,» *Annual Review of Materials Research*, vol. 46, pp. 357-382, 2016.
- [157] G. J. Price, M. Nawaz, T. Yasin y S. Bibi, «Sonochemical modification of carbon nanotubes for enhanced nanocomposite performance,» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 40, pp. 123-130, 2018.
- [158] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann y D. H. Fairbrother, «Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments,» *Carbon*, vol. 49, pp. 24-36, 2011.
- [159] L. Shi , Y. Tuo, H. Jiang, X. Duan y P. Li, «Microwave-assisted hydrogen releasing from liquid organic hydride over Pt/CNT catalyst: Effects of oxidation treatment of CNTs,» *Catalysis Today*, vol. 276, pp. 121-127, 2016.
- [160] S. Yang, X. Wang, H. Yang, Y. Sun y Y. Liu, «Influence of the different oxidation treatment on the performance of multi-walled carbon nanotubes in the catalytic wet air oxidation of phenol,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 233-234, pp. 18-24, 2012.
- [161] F. G. Pacheco, A. A. C. Cotta, H. F. Gorgulho, A. P. Santos , W. A. A. Macedo y C. A. Furtado , «Comparative temporal analysis of multiwalled carbon nanotube oxidation reactions: Evaluating chemical modifications on true nanotube surface,» *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1015-1023, 2015.
- [162] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus y R. Saito, «Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy,» *Nanoletters*, vol. 10, pp. 751-758, 2010.
- [163] Jimenez-Cervantes E. , R. Ramirez-Fuentes, A. L. Martinez-Hernandez, B. Millan-Chiu, L. M. Lopez-Marin , V. M. Castaño y C. Velasco-Santos , «Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 643, pp. S137-S143, 2015.
- [164] E. E. Pérez-Ramírez, G. de la Rosa-Álvarez, P. Salas , C. Velasco-Santos y A. L. Martínez-Hernández, «Comparison as Effective Photocatalyst or Adsorbent of Carbon Materials of One, Two, and Three Dimensions for the Removal of Reactive Red 2 in Water,» *Environmental Engineering Science*, vol. 32, pp. 872-880, 2015.
- [165] O. Akhavan, R. Azimirad, H. T. Gholozadeh y F. Ghorbani, «Hydrogen-rich water for green reduction of graphene oxide suspensions,» *International Journal of hydrogen energy*, vol. 40, pp. 5553-5560, 2015.
- [166] O. Akhavan , E. Ghaderi, E. Abouei , S. Hatamie y E. Ghamesi , «Accelerated differentiation of neural stem cells into neurons on ginseng-reduced graphene oxide sheets,» *Carbon*, vol. 66, pp. 395-406, 2014.

-
- [167] O. Akhavan, M. Kalaei, Z. S. Alavi, S. M. A. Ghiasi y A. Esfandiari, «Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide,» *Carbon*, vol. 50, pp. 3015-3025, 2012.
- [168] D. Hou, Q. Liu, X. Wang, Y. Quan, Y. Qiao, L. Yu y L. Ding, «Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol,» *Journal of Materials*, p. In Press, 2018.
- [169] Z. Bo, X. Shuai, S. Mao, H. Yang, J. Qian, J. Chen, J. Yan y K. Cen, «Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications,» *Scientific reports*, vol. 4, pp. 4684-4692, 2014.
- [170] D. He, Z. Peng, W. Gong, Y. Lou, P. Zhao y L. Kong, «Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 11966-11972, 2015.
- [171] B. H. Stuart, «Infrared spectroscopy: fundamentals and applications,» de *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd., 2004, p. 141.
- [172] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown y P. Gunatillake, «Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 37553-37567, 2015.
- [173] M. W. Smith, I. Dallmeyer, T. J. Johnson, C. S. Brauer, J.-S. McEwen, J. F. Espinal y M. Garcia-Perez, «Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles,» *Carbon*, vol. 100, pp. 678-692, 2016.
- [174] T. Visser y J. H. van der Mass, «Systematic Interpretation of Raman Spectra of Organic Compounds,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 6, pp. 114-116, 1977.
- [175] J. M. Chalmers, R. W. Hannah y D. W. Mayo, «Spectra–Structure Correlations: Polymer Spectra,» de *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, P. Griffiths, Ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2006, pp. 1-24.
- [176] R. A. Nyquist, «Benzene and Its Derivatives,» de *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, vol. 2, Academic Press, 2001, pp. 351-423.
- [177] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima y T. Kawagoe, «Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline,» *Macromolecules*, vol. 21, pp. 1297-1305, 1988.
- [178] C. Castiglioni, «Theory of Vibrational Spectroscopy,» de *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2007, p. 9.
- [179] S. Michielsen, «Application of Raman Spectroscopy to Organic Fibers and Films,» de *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, 2001, p. 19.
- [180] K. Papagelis, «Raman spectroscopy of carbon nanotube-polymer hybrid materials,» de *Carbon nanotubes-polymer composites*, D. Tasis, Ed., 2013, pp. 253-269.
- [181] X. Wang, J. Wang, W. Zhao, L. Zhang, X. Zhong, R. Li y J. Ma, «Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyester/multi-walled carbon nanotube nanocomposites,» *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 1739-1743, 2010.

-
- [182] P. C. Ma, J.-K. Kim y B. Z. Tang , «Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2965-2972, 2007.
- [183] N. Yousefi , X. Lin , Q. Zheng , X. Shen , J. R. Pothnis , J. Jia , E. Zussman y J.-K. Kim , «Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 59, pp. 406-417, 2013.
- [184] C. Monteserín, M. Blanco, E. Aranzabe, A. Aranzabe, J. M. Laza, A. Larrañaga-Varga y J. L. Vilas , «Effects of graphene oxide and chemically reduced graphene oxide on the dynamic mechanical properties of epoxy amine composites,» *Polymers*, vol. 9, pp. 449-465, 2017.
- [185] M. Shtein, R. Navid , N. Lachman, H. Wagner y O. Regev , «Fracture behavior of nanotube–polymer composites: Insights on surface roughness and failure mechanism,» *Composites Science and Technology*, vol. 87, pp. 157-163, 2013.
- [186] S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Fiedler y K. Schulte, «Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 97, pp. 90-99, 2014.
- [187] S. Chandrasekaran, G. Faiella , L. A. S. A. Prado, F. Tölle , R. Müllhapt y K. Schulte , «Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bi-filler epoxy composites,» *Composites: Part A*, vol. 49, pp. 51-57, 2013.
- [188] D. R. Bortz, E. Garcia-Heras y I. Martin-Gullon , «Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites,» *Macromolecules*, vol. 45, pp. 2238-245, 2013.
- [189] E. Alishahi, S. Shadlou, S. Doagou-R y M. R. Ayatollahi, «Effects of Carbon Nanoreinforcements of Different Shapes on the Mechanical Properties of Epoxy-Based Nanocomposites,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 298, pp. 670-678, 2012.
- [190] M. Bickford , *Characterization and analysis of polymers.*, New Jersey: Jonh Wiley and Sons, 2008.
- [191] H. M. Hassanabadi y D. Rodrigue, «Effect of Particle Size and Shape on the Reinforcing Efficiency of Nanoparticles in Polymer Nanocomposites,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 299, pp. 1220-1231, 2014.
- [192] E. Esmizadeh, A. A. Yousefi y G. Naderi , «Effect of type and aspect ratio of different carbon nanotubes on cure behavior of epoxy-based nanocomposites,» *Iranian Polymer Journal*, vol. 24, pp. 1-12, 2015.
- [193] P. C. Ma, M.-Y. Liu , H. Zhang , S.-Q. Wang , R. Wang , K. Wang y J. K. & Kim , «Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, pp. 1090-1096, 2009.
- [194] M. Ramezani, M. Fathi y F. Mahboubi, «Facile synthesis of ternary MnO₂/graphene nanosheets/carbon nanotubes composites with high rate capability for supercapacitor applications,» *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 345-355, 2015.

-
- [195] F. Zhao , B. Dong, R. Gao , G. Su, W. Liu , L. Shi, C. Xia y L. Cao , «A three-dimensional graphene-TiO₂ nanotube nanocomposite with exceptional photocatalytic activity for dye degradation,» *Applied Surface Science*, vol. 351, pp. 303-308, 2015.
- [196] J.-X. Zhang , Y.-X. Liang, X. Wang, H.-J. Zhou, S.-Y. Li, J. Zhang, Y. Feng, Q. Wang y Z. Guo, «Strengthened epoxy resin with hyperbranched polyamine-ester anchored graphene oxide via novel phase transfer approach,» *Adv Compos Hybrid Mater*, pp. 1-10, 2017.
- [197] X. Wang , X. Liu, H. Yuan , C. Liu, T. Li, C. Yan, X. Yan , C. Shen y Z. Guo, «Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol),» *Materials and Design*, vol. 139, pp. 372-379, 2018.
- [198] J. Seyyed Monfared Zanjani, B. Saner Okan, P.-N. Pappas, C. Galiotis, Y.-Z. Menceloglu y M. Yildiz, «Tailoring viscoelastic response, self-heating and deicing properties of carbon-fiber reinforced epoxy composites by graphene modification,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 106, pp. 1-10, 2018.
- [199] Z. Špitalsky, C. A. Krontiras, S. N. Georga y C. Galiotis, «Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites,» *Composites: Part A*, vol. 40, pp. 778-783, 2009.
- [200] M. Rahmat y P. Hubert , «Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review,» *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 72-84, 2011.
- [201] M. Cadek , J. N. Coleman , K. P. Ryan , V. Nicolosi, G. Bister , A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Stostak , F. Béguin y W. J. Blau, «Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: The role of nanotube surface area,» *Nano Letters*, vol. 4, pp. 353-356, 2004.
- [202] H. Gu , S. Tadakkamalla, X. Zhang, Y. Huang, Y. Jiang, H. A. Colorado, Z. Luo, S. Wei y Z. Guo, «Epoxy resin nanosuspensions from polyaniline stabilized multiwalled carbon nanotubes,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, pp. 729-743, 2013.
- [203] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise y J. S. Ypung, «Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites,» *Chemistry of materials*, vol. 12, pp. 1049-1052, 2000.
- [204] Q. Wang , G. Wen , J. Chen y D. Su , «Reinforcing epoxy resin with nitrogen doped carbon nanotube: A potential lightweight structure material,» *Journal of Materials Science & Technology*, p. In Press, 2018.
- [205] M. Abdalla , D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson y G. Thompson , «The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite,» *Polymer*, vol. 48, pp. 5662-5670, 2007.
- [206] A. Montazeri , K. Pourshamsian y M. Riazian , «Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis,» *Materials and Design*, vol. 36, pp. 408-414, 2012.
- [207] S. Liu , V. S. Chevali, Z. Xu, H. David y H. Wang, «A review of extending performance of epoxy

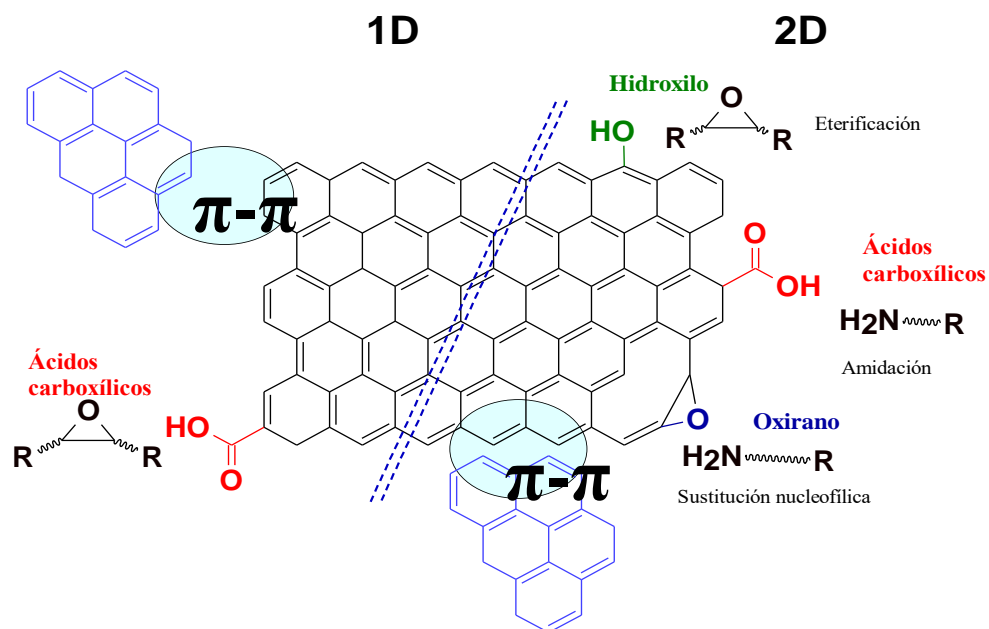
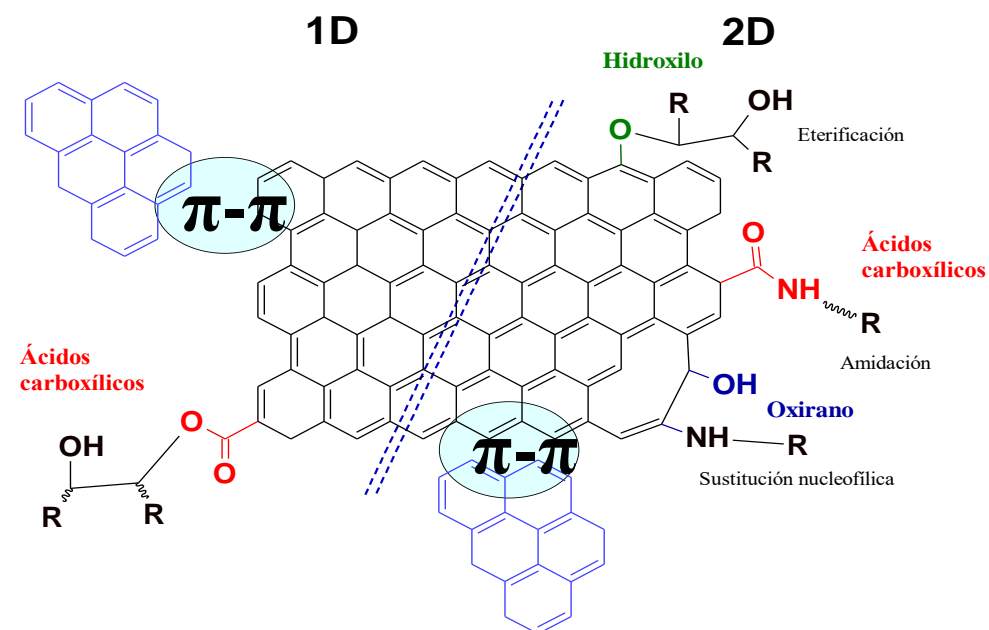
- resins using carbon nanomaterials,» *Composites Part B*, vol. 136, pp. 197-214, 2018.
- [208] B. Ramezanzadeh, M. Attar y M. Farzam, «Effect of ZnO nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposite,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 103, pp. 731-739, 2010.
- [209] J. S. Nakka , K. M. B. Jansen y L. J. Ernst, «Effect of chain flexibility in the network structure on the viscoelasticity of epoxy thermosets.,» *Journal of Polymer Research*, vol. 18, pp. 1879-1888, 2011.
- [210] L. W. Hill, «Calculation of crosslink density in short chain networks,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 31, pp. 235-243, 1997.
- [211] S. Sharma, B. P. Singh, S. S. Chauhan , J. Jyoti, A. K. Arya, S. R. Dhakate, V. Kumar y T. Yokozeki, «Enhanced thermomechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube paper reinforced epoxy laminar composites,» *Composites: Part A*, vol. 104, pp. 129-138, 2018.
- [212] O. Starkova, S. Chandresekaran , L. A. S. A. Prado , F. Tölle, R. Mülhaupt y K. Schulte , «Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 519-526, 2013.
- [213] M. Naebe, J. Wang, A. Abbas , H. Khayyam , N. Hammed , L. H. Li, Y. Chen y B. Fox , «Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites,» *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 4375-4382, 2014.
- [214] P.-C. Ma , Q.-J. Zheng, E. Mäder y J.-K. Kim, «Behavior of load transfer in functionalized carbon nanotube/epoxy nanocomposites,» *Polymer*, vol. 53, pp. 6081-6088, 2012.
- [215] W. M. da Silva, H. Ribeiro, J. C. Neves, H. D. Rezende-Calado, F. González-García y G. Gouldart-Silva, «Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability,» *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 115, pp. 1021-1027, 2014.
- [216] G. Gkikas, N. M. Barkoula y A. S. Paipetis, «Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, pp. 2697-2705, 2012.
- [217] J. Wei , M. S. Saharudin , T. Vo y F. Inam, «N,N-Dimethylformamide (DMF) usage in epoxy/graphene nanocomposites: problems associated with reaggregation,» *Polymers*, vol. 9, pp. 193-194, 2017.
- [218] J. Wei , R. Atif, T. Vo y F. Inam, «Graphene nanoplatelets in epoxy system: dispersion, reaggregation, and mechanical properties of nanocomposites,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, pp. 1-12, 2015.
- [219] A. Montazeri y N. Montazeri, «Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content,» *Materials & design*, vol. 32, pp. 2301-2307, 2011.
- [220] L.-C. Tang, H. Zhang, J.-H. Han , J.-P. Wu y Z. Zhang, «Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes,» *Composites science and technology*, vol. 72, pp. 7-

- 13, 2011.
- [221] Y.-H. Liaou , O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang y B. Wang, «Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 385, pp. 175-181, 2004.
- [222] H. Miyagawa y L. T. Drzal, «Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes,» *Polymer*, vol. 45, pp. 5163-5170, 2004.
- [223] P.-C. Ma , N. A. Siddiqui, G. Marom y J.-K. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Manufacturing*, vol. 41, pp. 1345-1367, 2010.
- [224] A. Montazeri, D. Madah y N. K. Shormasti, «The comparison of cure behavior of epoxy and multi-wall carbon nanotube/epoxy composites,» *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, vol. 124, pp. 1441-1448, 2016.
- [225] A. Montazeri, A. Khavandi, J. Javadpour y A. Tcharkhtchi , «Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles,» *Materials and Design*, vol. 31, pp. 3383-3388, 2010.
- [226] G. Gkikas y A. S. Paipetis , «Optimisation and analysis of the reinforcement effect of carbon nanotubes in a typical matrix system,» *Meccanica*, vol. 50, pp. 461-478, 2015.
- [227] Y. Sun, H.-D. Bao, Z.-X. Guo y J. Yu, «Modelling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites,» *Macromolecules*, vol. 42, pp. 459-463, 2009.
- [228] P. K. Mallick , «Performance,» de *Fiber-reinforced composites Materials, Manufacturing and Design*, Boca Raton, Taylor & Francis, 2008, p. 341.
- [229] H. Henry, «Thermal Transport in Polymers,» *Annual Review of Heat Transfer*, vol. 17, pp. 485-520, 2014.
- [230] C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin y M. Li, «Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites,» *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3549-3551, 2004.
- [231] D. L. Duong, G. H. Han , S. M. Lee, F. Gunes , E. S. Kim , S. T. Kim, H. Kim y Y. H. & Lee , «Probing graphene grain boundaries with optical microscopy,» *Nature Letter*, vol. 490, pp. 235-239, 2012.
- [232] V. Georgakilas, J. N. Tiwari, C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim y R. Zboril , «Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications,» *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 5464-5519, 2016.

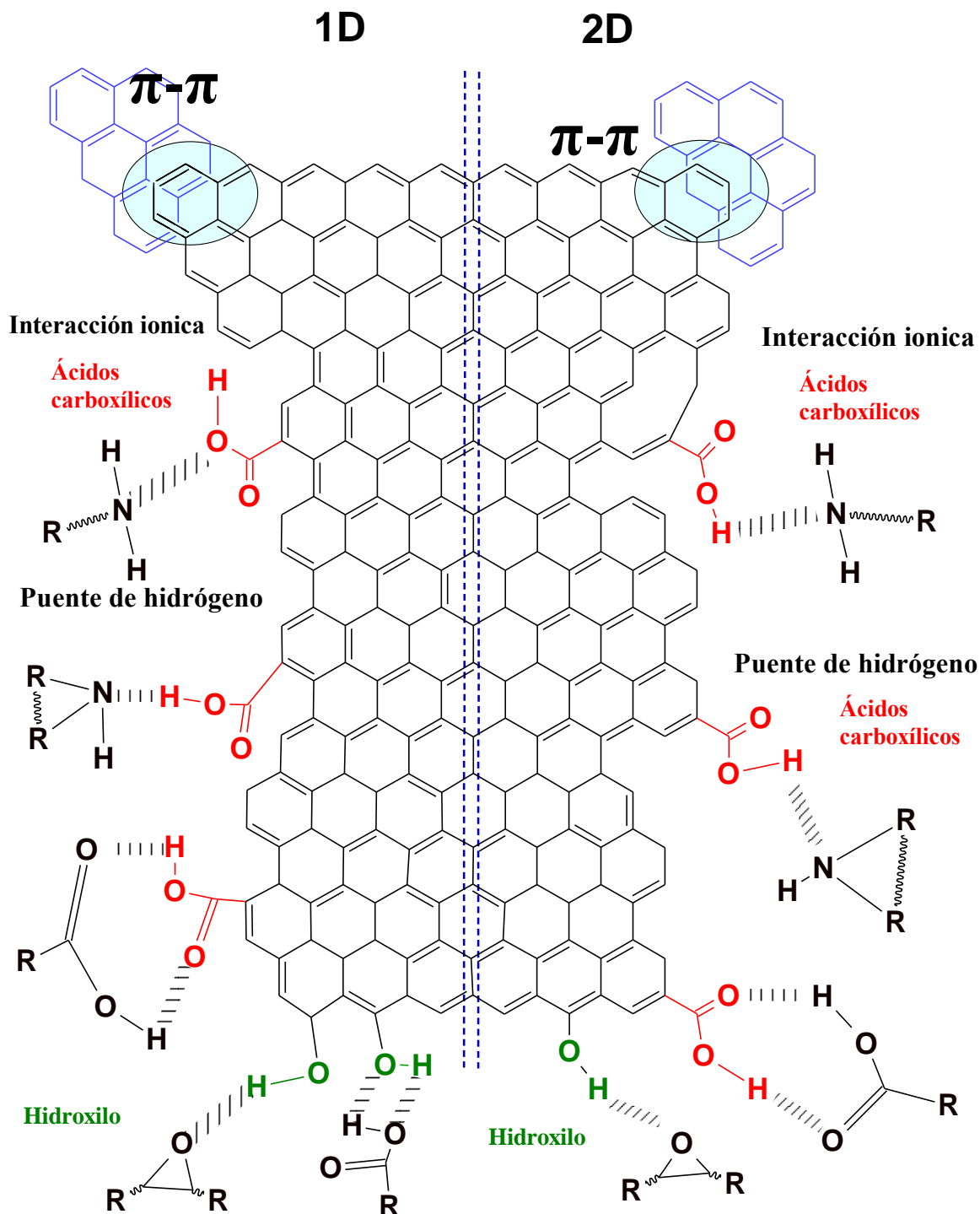
Anexos

Anexo 1. Interacciones y reticulación nanocompositos [adaptado de 47, 48, 145, 184, 202, 207]

A1.1 Grupos funcionales afines en los refuerzos y la matriz

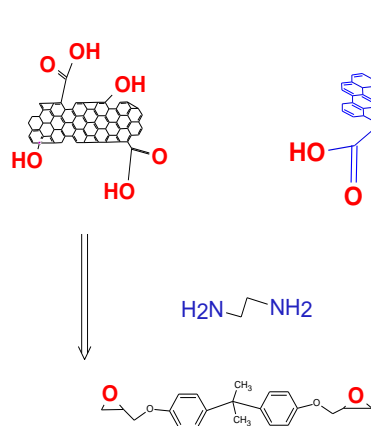
A1.2 Formación de enlaces covalentes e interacciones π - π de los nanomateriales de carbono con la matriz

A1.3 Formación de enlaces secundarios e interacciones π - π de los nanomateriales de carbono con la matriz [adaptado de 19, 35, 56, 78, 232]

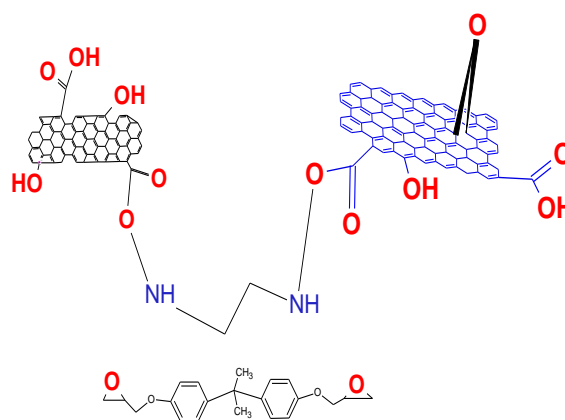


A1.4 Mecanismo de reticulación propuesto [adaptado de 47, 48, 145, 184, 202, 207]

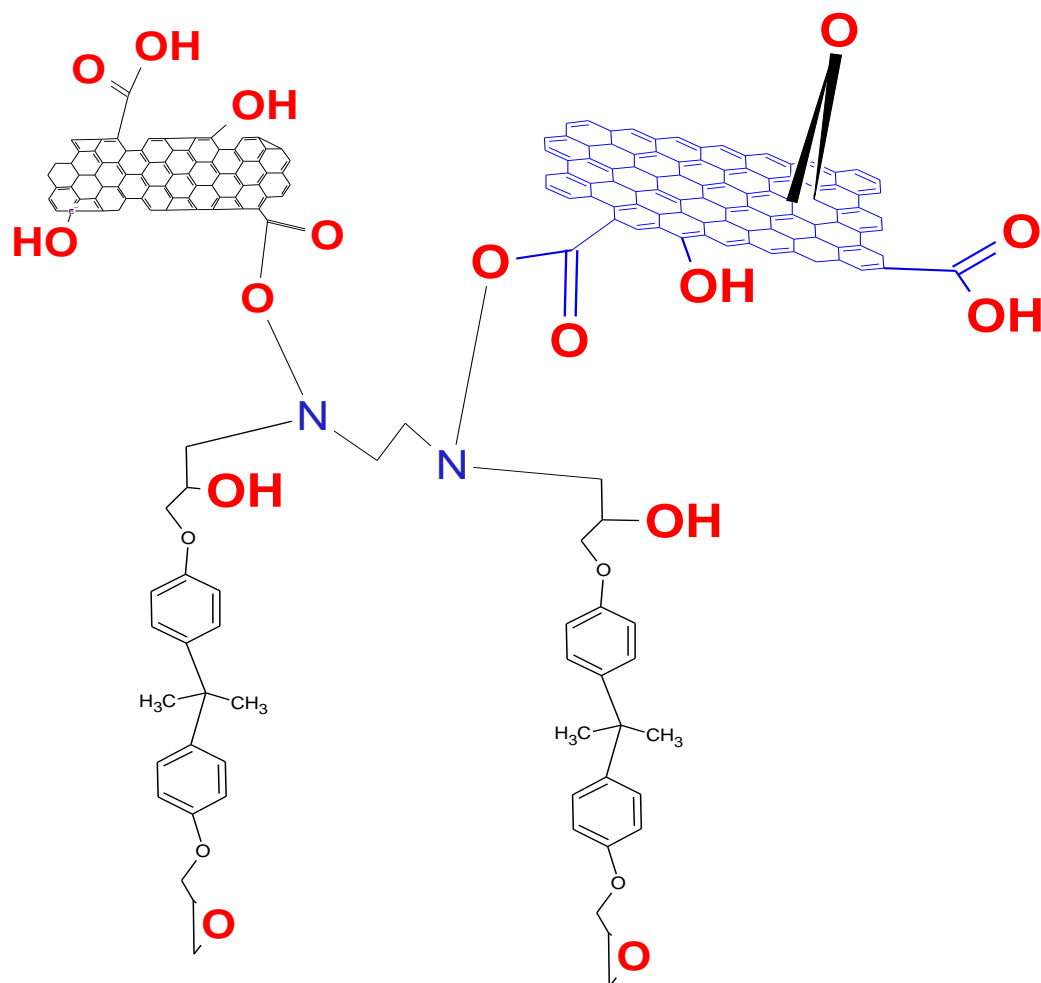
A.



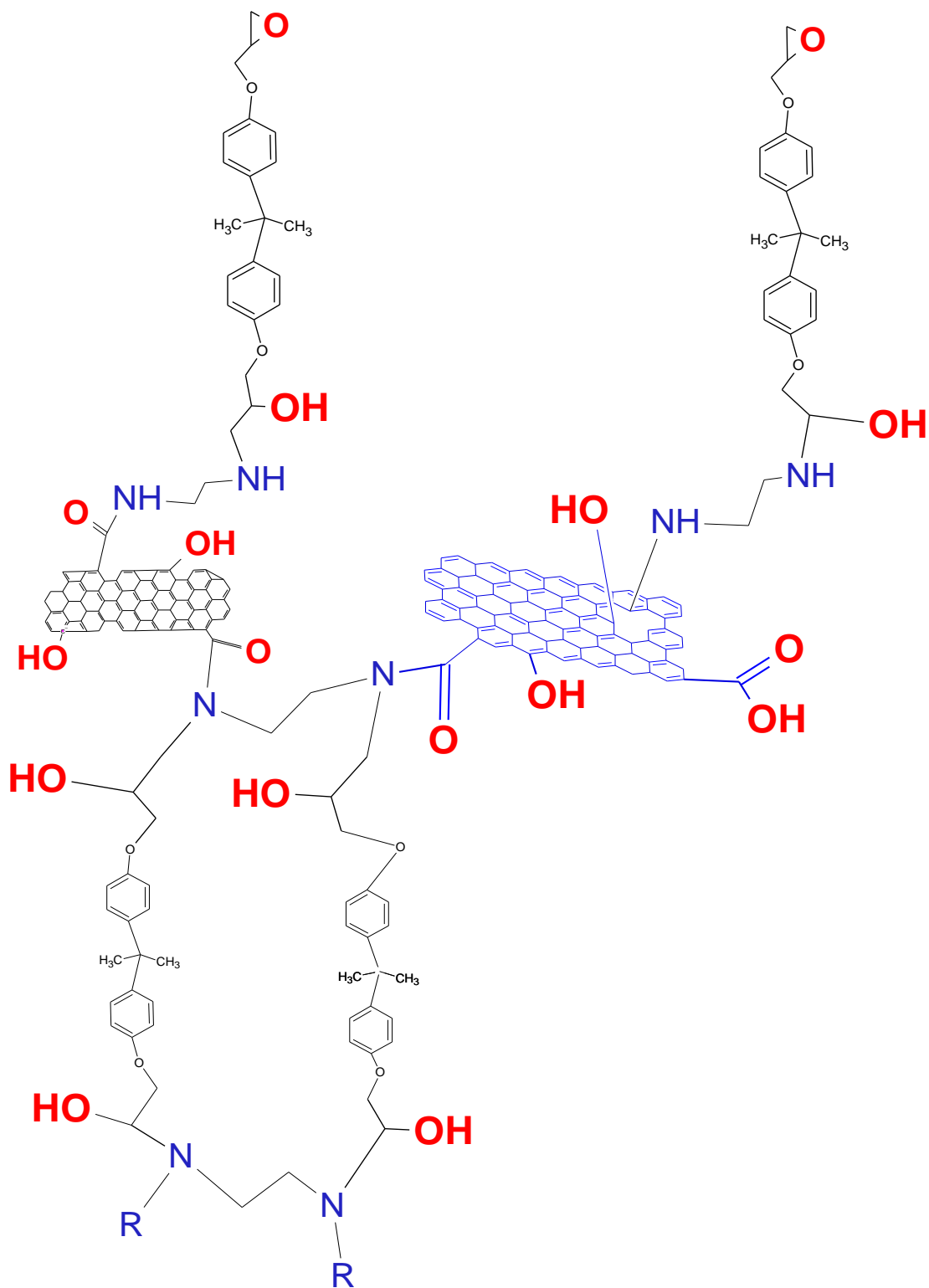
B.



C.

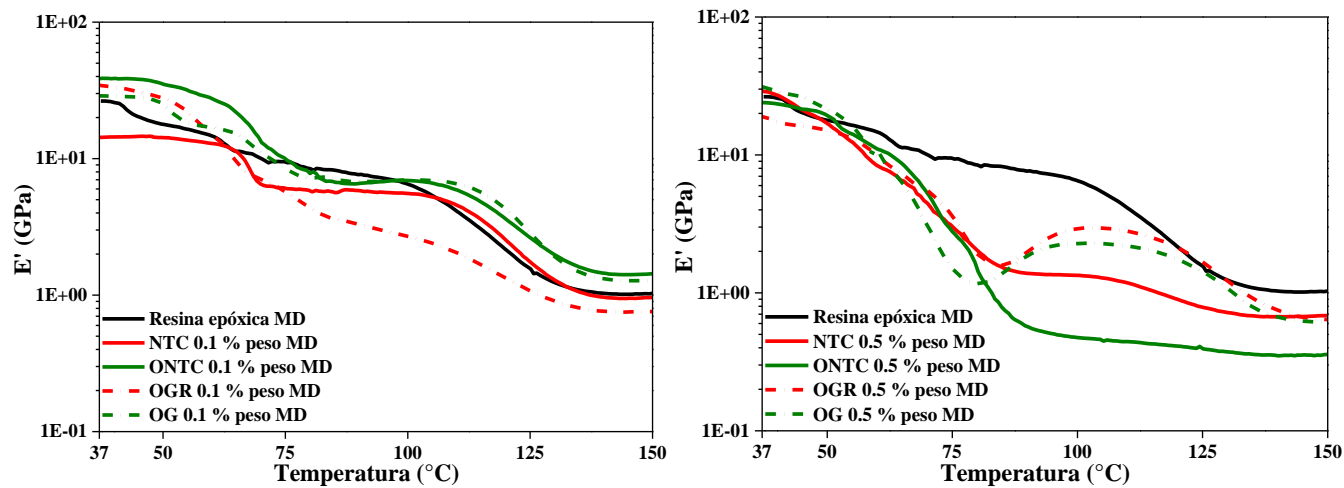


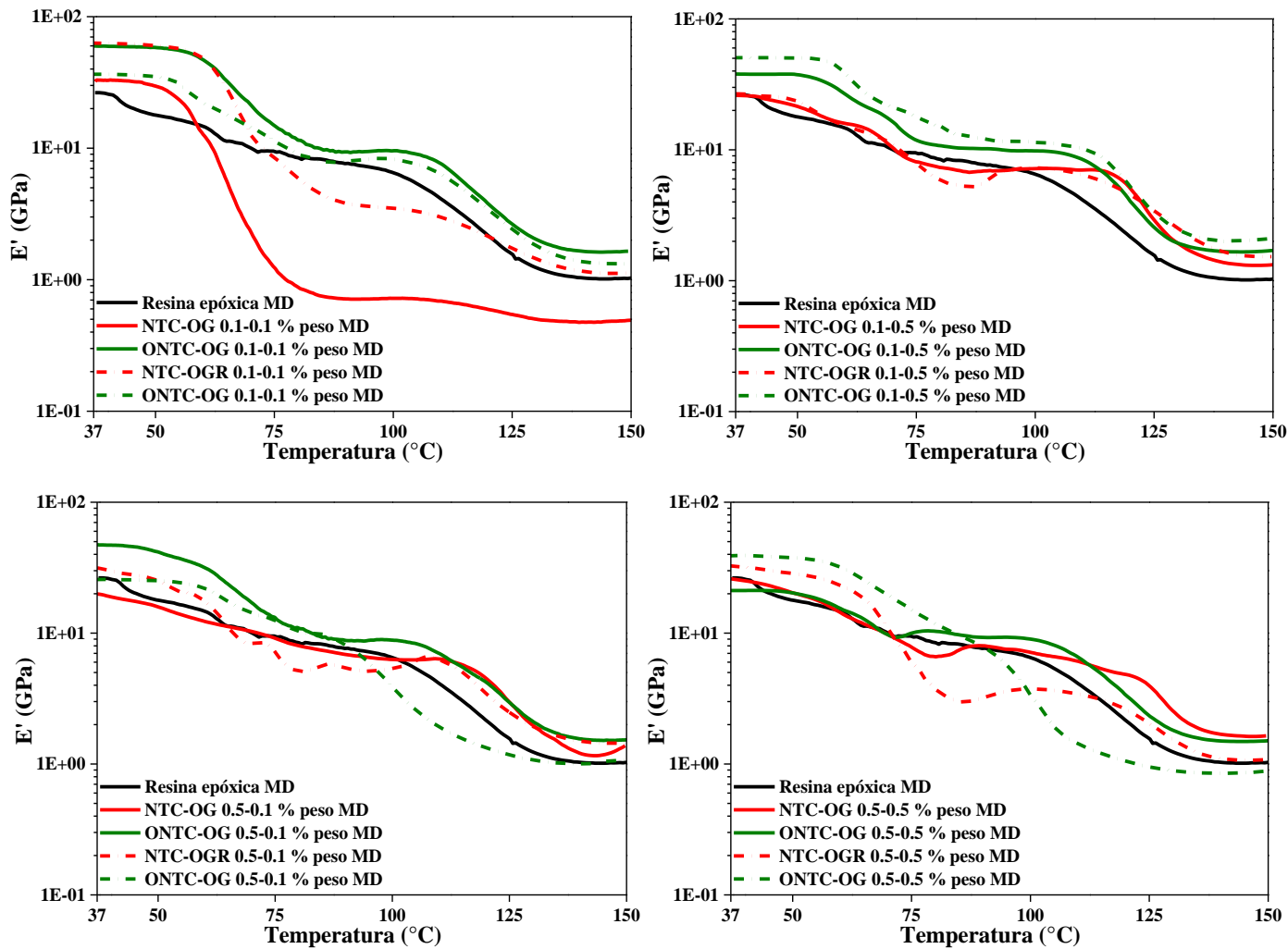
D.

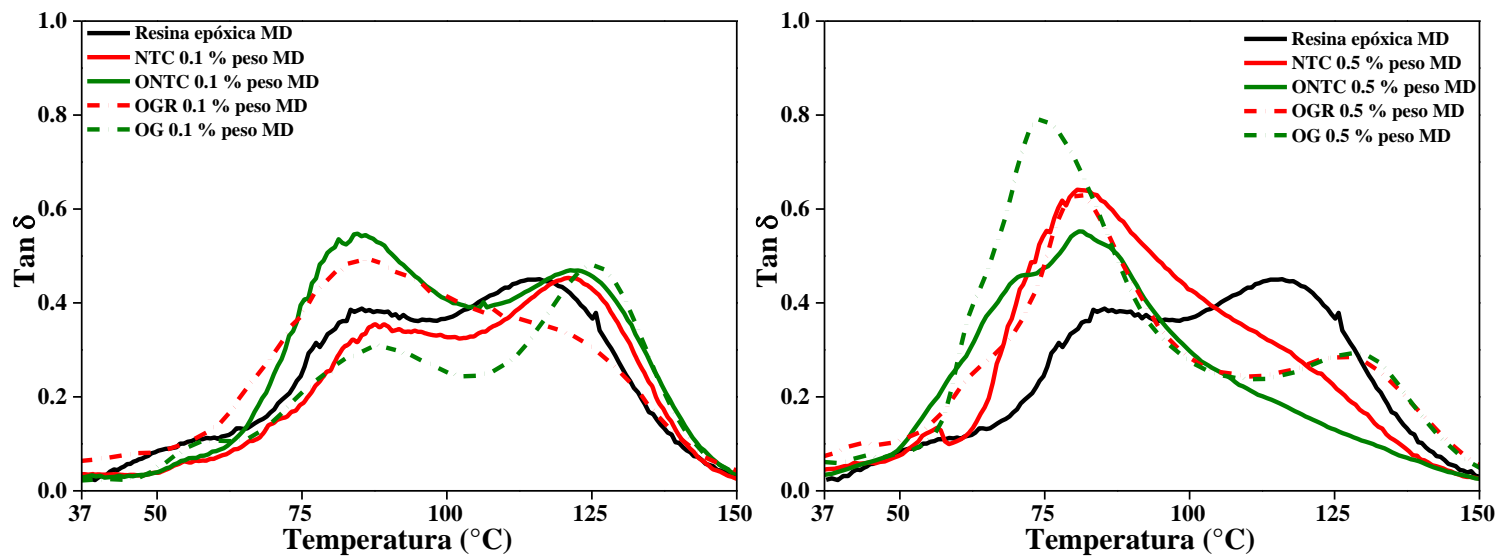


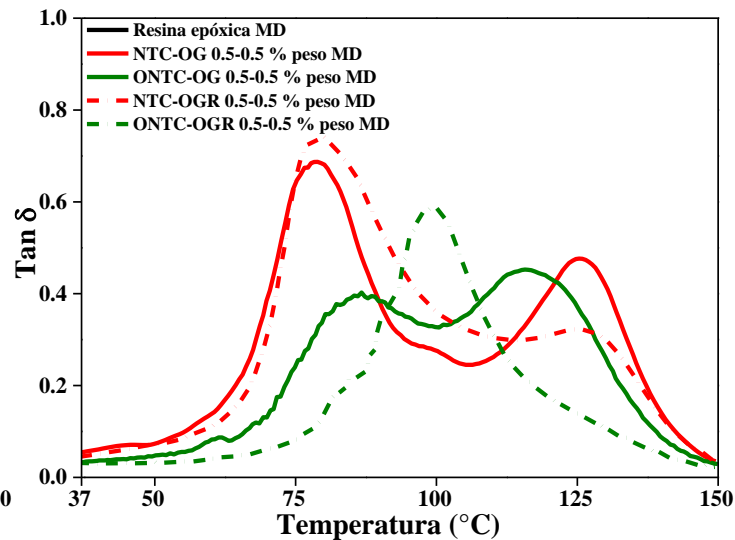
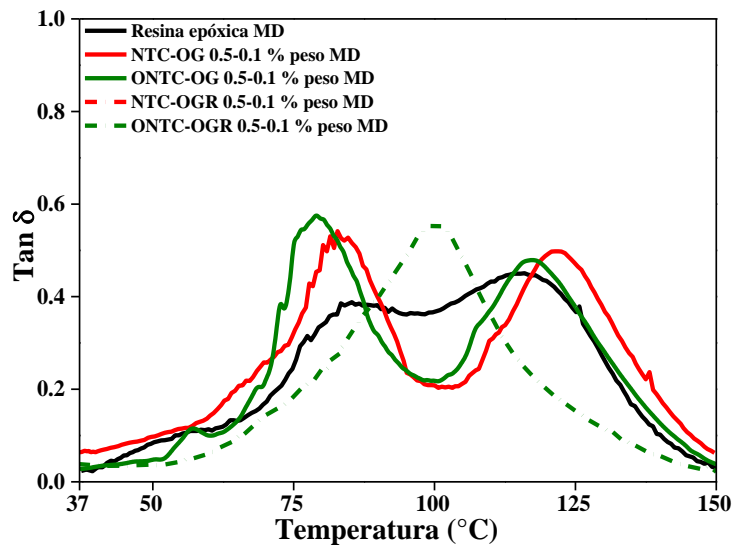
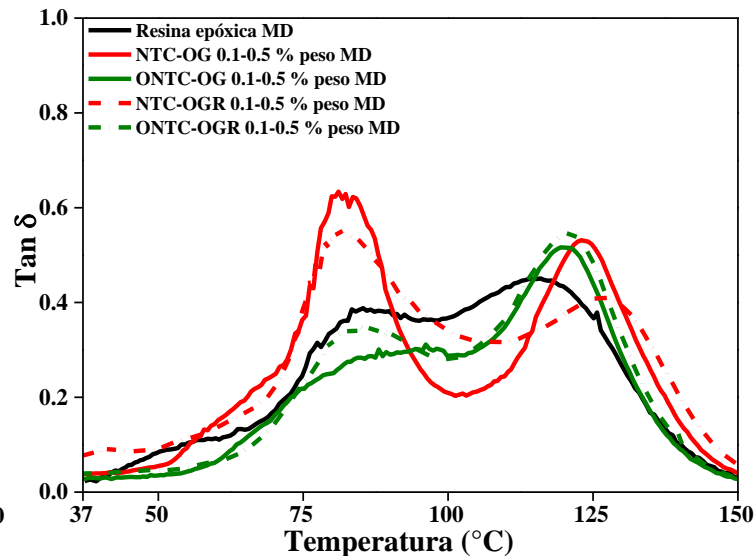
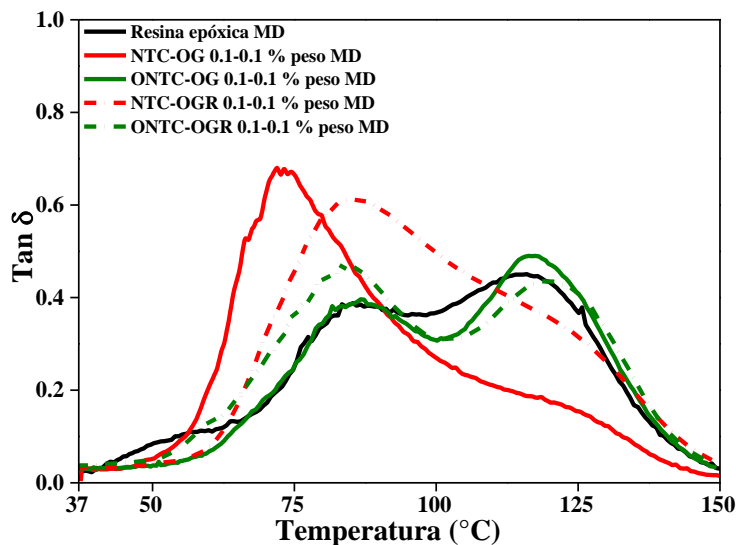
Anexo 2. Propiedades viscoelásticas nanocompositos MD y nanocompositos ML

A2.1 Módulo de almacenamiento nanocompositos MD

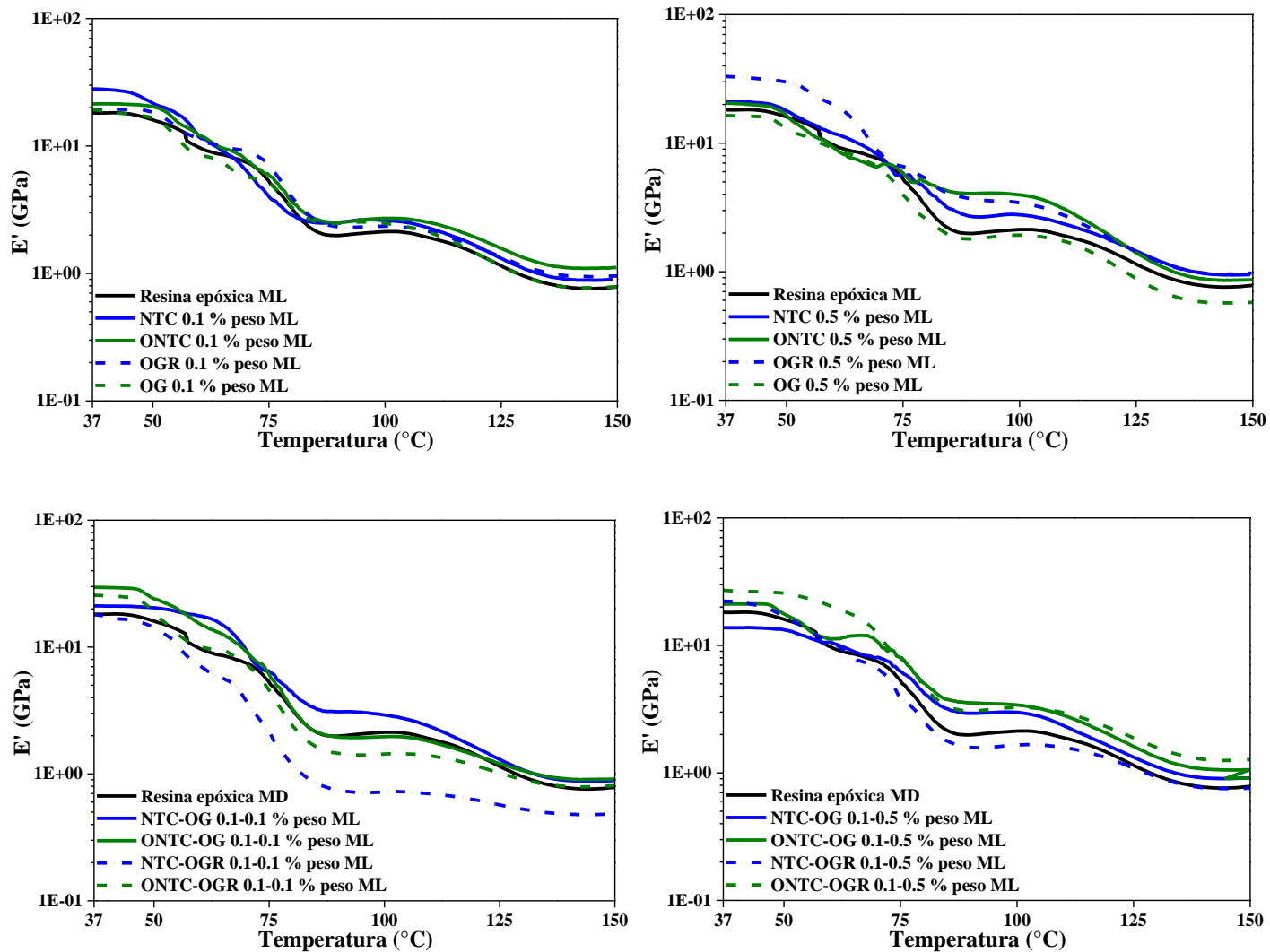


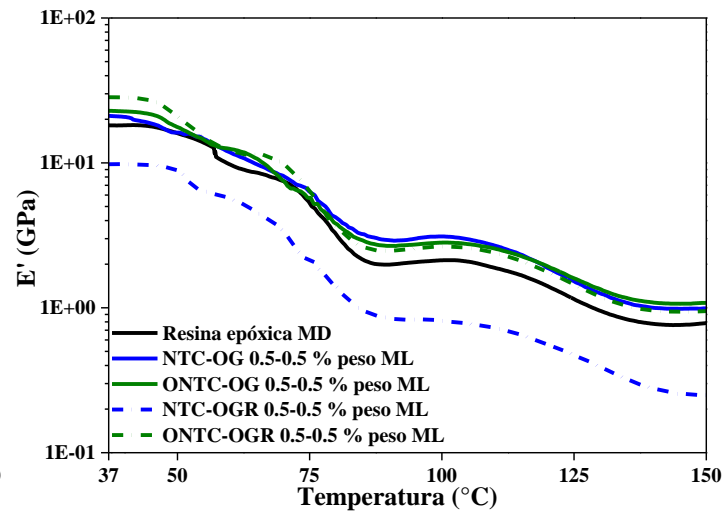
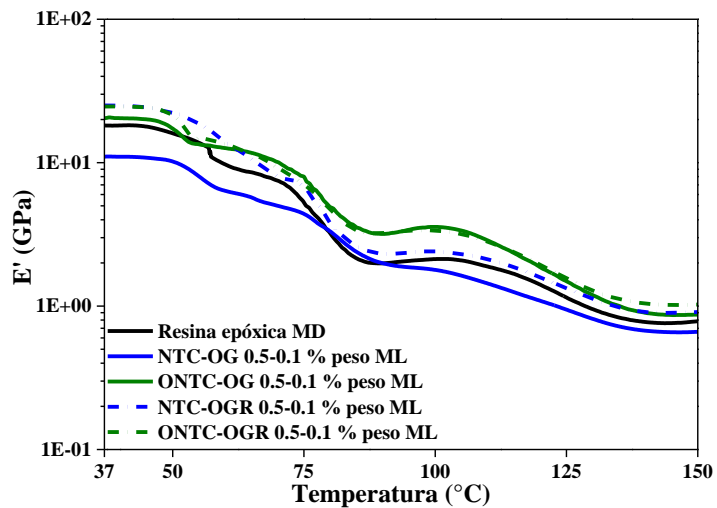


A2. 2 Tan δ nanocompositos MD

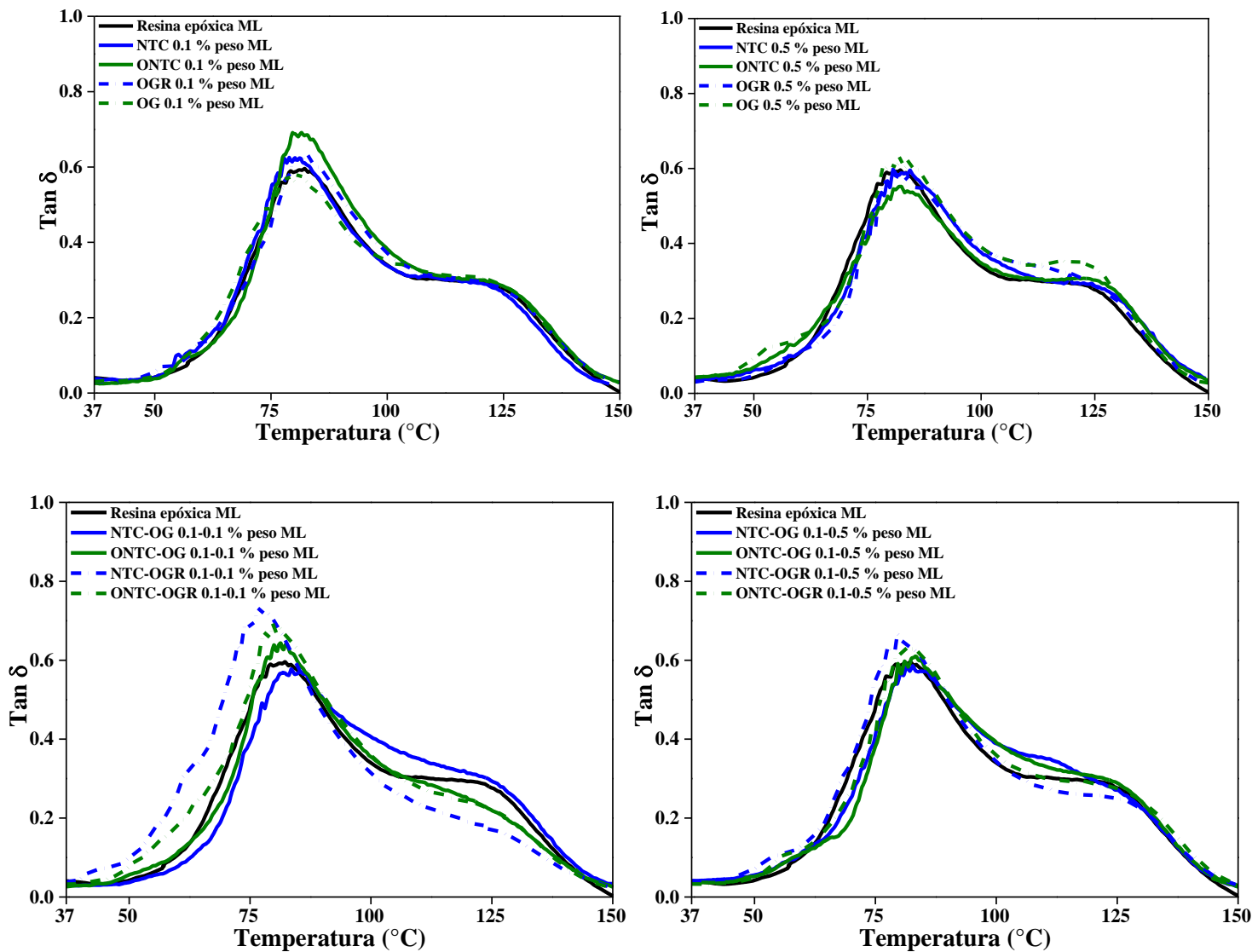


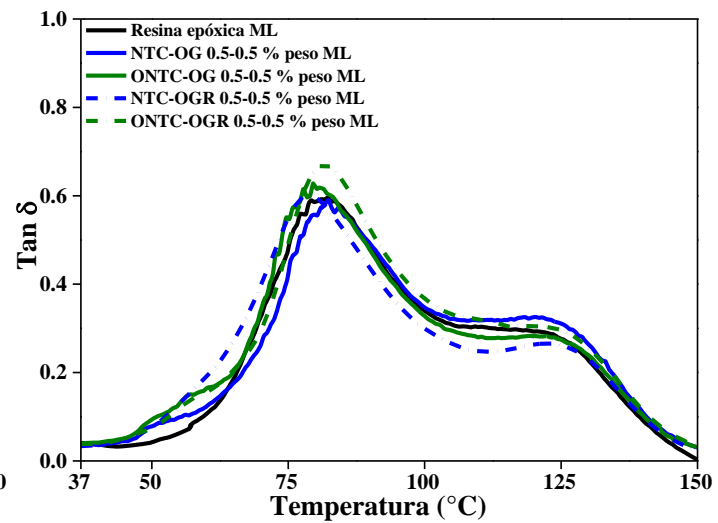
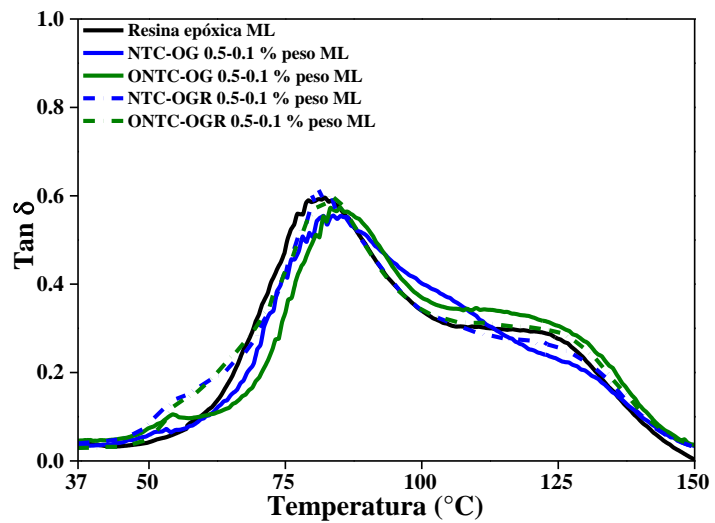
A2.3 Módulo de almacenamiento nanocompositos ML





A2. 4 Tan δ nanocompositos ML





Anexo 3. Publicaciones y participación en congresos



Article

Multidimensional Nanocomposites of Epoxy Reinforced with 1D and 2D Carbon Nanostructures for Improve Fracture Resistance

Juventino López-Barroso ¹, Ana Laura Martínez-Hernández ², José Luis Rivera-Armenta ^{1,*} and Carlos Velasco-Santos ²

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Centro de Investigación en Petroquímica, Pról. Bahía De Aldair y Ave. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico; barrozo69@gmail.com

² Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Querétaro, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. Tecnológico s/n, esq. Gral. Mariano Escobedo, Col. Centro Histórico, 76000 Santiago de Querétaro, Mexico; almh72@gmail.com (A.L.M.-H.); cylaura@gmail.com (C.V.-S.)

* Correspondence: jlriveraarmenta@itcm.edu.mx; Tel: +52-(833)-283-2973

Received: 6 February 2018; Accepted: 2 March 2018; Published: 8 March 2018

Abstract: A hybrid nanocomposites based on epoxy reinforced with a combination of 1D and 2D carbon nanomaterials for improving impact resistance are reported. Multi-walled carbon nanotubes and oxidized-multi-walled carbon nanotubes are used as 1D nanoreinforcements, and graphene derivative materials such as graphene oxide and reduced graphene oxide are utilized as 2D nanoreinforcements. In this research, the impact resistance of epoxy matrix reinforced with 1D or 2D and the mixture of both nanomaterials is studied. The research is focused on evaluation of the influence of adding different combinations of nanomaterials into epoxy resin and their Izod impact response. Moreover, fracture surface of nanocomposites is observed by scanning electron microscopy. Images show differences between the surfaces of brittle nature on thermoset epoxy polymer and tough nanocomposites. Synergy created with 1D and 2D nanomaterials produces stable dispersions in the processing, reflected in the interface. The interactions in nanocomposites are evidenced by infrared spectra, principally on the peaks related to oxygenated functional groups present in nanomaterials and absent in polymer matrix. Consequently, an increase of 138% in fracture strength of nanocomposites is exhibited, in comparison to the neat epoxy matrix. In addition, hybrid nanocomposites were synthesized in two different methods to evaluate the influence of manufacturing method on final properties of nanocomposites.

Keywords: carbon nanomaterials; graphene; carbon nanotubes; Izod fracture; multidimension composites

1. Introduction

Epoxy resins have been used as a matrix in different high-performance composite applications, particularly in aerospace, aeronautics, automobile industry, military and sports equipment, as well as electronics and structural applications [1–12]. However, epoxy has some restrictions as a result of their crosslinked nature. This covalent network structure is reflected in mechanical properties such as low toughness, due to weak restriction on initiation and propagation of fracture; thus, the development of composites with high performance and multi-functionalities have been the topic of intensive research work [13].

The low toughness of epoxy resins has been enhanced with the use of carbon fibers in composites since the middle of last century, intensifying its aeronautics applications until now.

**4th US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science
XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.**

The Organizing Committee of MACROMEX 2017

Acknowledges the Presentation

Synergistic Effect of 1D & 2D Carbon Nanostructures for Improvement
of Impact Resistance of Epoxy Based Nanocomposites


presented by

Juventino López Barroso, Carlos Velasco Santos,

Ana Laura Martínez Hernández, José Luis Rivera Armenta

December, 3rd – 7th, 2017, Los Cabos, B.C., Mexico


Angélica Claverie
MEX Chairman


Rigoberto Advíncula
USA Chairman


Michael F. Cunniff
CAN Chairman

