



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero



## **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**

**División de Estudios de Posgrado e Investigación**

TESIS

### **SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL NYLON 6,6**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Cristina Sofía Torres Castillo**

**G09070727**

Director de tesis

**Dr. Tomás Lozano Ramírez**

Co-Director de tesis

**Dra. Fabiola Navarro Pardo**

**Cd. Madero, Tamaulipas**

**Abril 2017**

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps; a **04 de Abril de 2017.**

OFICIO No.: U1.128/17  
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. CRISTINA SOFIA TORRES CASTILLO**  
**NO. DE CONTROL G09070727**  
**PRESENTE**

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

PRESIDENTE :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
SECRETARIO :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
VOCAL :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DRA. FABIOLA NAVARRO PARDO
DIRECTOR DE TESIS :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. FABIOLA NAVARRO PARDO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SINTÉISIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL NYLON 6,6"**

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**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®



**DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**

c.c.p.- Archivo.  
Minuta

AIRT 'RSR' jar  




S. E. P.  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN  
I. T. C. M.



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx



## **Agradecimientos**

A Dios, por permitirme llevar a cabo este trabajo y culminar otra etapa de mi carrera profesional. Por darme la inspiración para poder terminar este proyecto.

A mis padres, es especial a mi madre Amada, por apoyarme día a día y alentarme a no dejarme vencer ante las adversidades. Por su apoyo incondicional en todo momento. A mis hermanos Javier y Rodrigo, por apoyarme con sus palabras de ánimo y durante el proceso de trámites para realizar la estancia en el extranjero.

A mis compañeros de generación, Javier, Francisco, Flor, Martha, Héctor, Virginia, Hugo y Elda, por su amistad, apoyo y consejos durante los dos años que duró esta etapa de estudios.

A mis profesores de la maestría por transmitirnos sus conocimientos durante las clases. Al Dr. Tomas Lozano, por su apoyo para realizar estancia en Saltillo y Montreal. Al Dr. Sergio Robles, por sus comentarios y sugerencias sobre los avances del proyecto. A la Dra. Fabiola Navarro, por su asesoría en la parte experimental. A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por los equipos e instalaciones para realizar la primera parte experimental del proyecto.

Al Dr. Saúl Sánchez, por la invitación y apoyo para realizar la estancia en el Centro de Investigación en Química aplicada (CIQA), en Saltillo. Al Dr. Guillermo Martínez, por su apoyo en el procesamiento del material y algunas caracterizaciones. Agradezco también a María Concepción González, Rodrigo Cedillo y María del Rosario Rangel, por su valioso apoyo en los laboratorios de síntesis, procesamiento de plásticos y caracterización de materiales, respectivamente, en las instalaciones del CIQA. Al Dr. Pierre Lafleur por su apoyo en la realización de estancia en el Ecole Polytechnique de Montreal, así como al Dr. Shahir Karami por su asesoría técnica y sugerencias para la realización de las actividades durante la estancia. A Matthieu Gauthier por los entrenamientos para usar algunos equipos de caracterización y procesamiento. Al Sr. Gerardo Juárez y Sra. Jacqueline por su apoyo y por hacerme sentir como en casa, por sus consejos y amistad. Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo de la beca 572451 en las modalidades de beca nacional y mixta.

## Resumen

En los últimos años, ha llamado la atención de la comunidad científica un nuevo material en base a carbono: el grafeno. Este presenta altos valores de rigidez, resistencia a la tensión, elasticidad y flexibilidad, además de ser un buen conductor del calor y la electricidad. Debido a que el grafeno es un material hidrofóbico, compuesto por átomos de carbono solamente, ha sido necesario modificarlo químicamente para hacerlo compatible con la mayoría de los polímeros. Mediante esta modificación es posible obtener una mejor interacción con la matriz polimérica así como una buena dispersión a nivel molecular. Con el objetivo de obtener propiedades superiores respecto al material puro surge la necesidad de desarrollar materiales compuestos en base a grafeno. El nylon 6,6 es usado en muchas aplicaciones y es un termoplástico de ingeniería muy importante con extraordinarias propiedades como alta dureza, resistencia a la abrasión y coeficiente de fricción bajo. Sin embargo, sus aplicaciones son limitadas por su baja rigidez y resistencia. Con el fin de incrementar la rigidez del material, la resistencia tensil y la resistencia al impacto, se prepararon materiales compuestos de nylon 6,6/óxido de grafeno. Se sintetizó óxido de grafeno mediante el método de oxidación de grafito. Posteriormente, se realizó la funcionalización con grupos amino y amida mediante dos procedimientos diferentes. Los nanocompuestos se obtuvieron mediante la técnica de mezclado en fundido en extrusor doble husillo. Las técnicas empleadas en la caracterización del óxido de grafeno fueron Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Para los nanocompuestos se utilizaron técnicas como DRX, Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Análisis termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Reología, ensayos de tensión y ensayos de impacto Izod. Se observó en todos los materiales compuestos un aumento en las temperaturas de cristalización y de transición vítrea, con incrementos de hasta 8 °C y 11 °C, respectivamente. La estabilidad térmica se mantuvo para la mayoría de los materiales. Los nanocompuestos presentaron mayor rigidez y en la mayoría de los casos la resistencia tensil no fue afectada. Además, la resistencia al impacto se mantuvo a bajas concentraciones de óxido de grafeno. Este trabajo es de gran relevancia debido a que muestra la comparación de propiedades mecánicas al incorporar tres rellenos diferentes en base a carbono en la matriz polimérica de nylon 6,6 mediante el proceso de extrusión, lo cual para nuestro conocimiento no ha sido reportado previamente.

## **Abstract**

In recent years, has drawn the attention of the scientific community a new material on the basis of carbon: graphene. It has high values of stiffness, tensile strength, elasticity and flexibility, as well as being a good conductor of heat and electricity. Because graphene is a hydrophobic material composed only of carbon atoms, it has been chemically modified to make it compatible with most polymers. By this modification it is possible to obtain a better interaction with the polymer matrix as well as a good dispersion at molecular level. In order to obtain superior properties in relation to the pure material, the need arises to develop composite materials based on graphene. Nylon 6.6 is used in many applications and is a very important engineering thermoplastic with extraordinary properties such as high toughness, abrasion resistance, and low frictional coefficient. However, its applications are limited because of its low stiffness and strength. In order to increase the stiffness of the material, the tensile strength and the impact resistance, nylon 6,6/graphene oxide composites were prepared. Graphene oxide was synthesized by the method of oxidation of graphite. Subsequently, the functionalization with amine and amide groups was performed by two different procedures. The nanocomposites were obtained using the technique of melt mixing in a double screw extruder. The techniques used in the characterization of graphene oxide were Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). For the nanocomposites, the characterization was made with techniques such as DRX, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Rheology, tensile strength and Izod impact strength tests. An increase in crystallization and glass transition temperatures was observed in all composites, reaching values up to 8 °C and 11 °C, respectively. Thermal stability was unaltered for most materials. The nanocomposites presented increased stiffness and in most cases the strength was not affected. In addition, the impact resistance was maintained at low concentrations of graphene oxide. This work is of great relevance because it shows the comparison of mechanical properties when are incorporated three different fillers based on carbon in the nylon 6,6 matrix by extrusion process, which to our knowledge has not been previously reported.

## Contenido

Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Contenido	vi
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiii
<b>1. Marco teórico</b>	<b>14</b>
1.1 Introducción	14
1.2 Grafeno	15
1.2.1 Propiedades	16
1.3 Óxido de grafeno	17
1.3.1 Propiedades	18
1.3.1.1 Propiedades mecánicas	19
1.3.2 Funcionalización	20
1.4 Polímeros	20
1.4.1 Clasificación	21
1.4.2 Aplicaciones	21
1.4.3 Propiedades mecánicas	22
1.4.4 Nylon 6,6	24
1.4.5 Compositos poliméricos	26
1.4.6 Nanocompuestos de óxido de grafeno	27
1.4.6.1 Preparación	28
1.4.6.2 Propiedades mecánicas	30
1.5 Técnicas de caracterización	31
1.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	31
1.5.2 Espectroscopía Raman	33
1.5.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	35
1.5.4 Difracción de rayos X	38
1.5.5 Microscopia electrónica de barrido	42
1.5.6 Análisis termogravimétrico	45

1.5.7	Análisis mecánico dinámico	47
1.5.8	Calorimetría diferencial de barrido	48
1.5.9	Reología	50
1.5.9.1	Reómetro de platos paralelos	53
1.5.9.2	La reología en polímeros	53
1.5.10	Ensayo de tensión	54
1.5.10.1	Propiedades obtenidas del ensayo de tensión	56
1.5.11	Ensayo de impacto	59
1.5.11.1	Propiedades obtenidas a partir del ensayo de impacto	60
<b>2.</b>	<b>Metodología</b>	<b>62</b>
2.1	Materiales	62
2.2	Diseño de experimentos	64
2.3	Procedimiento	65
2.3.1	Síntesis de óxido de grafeno	65
2.3.2	Funcionalización del óxido de grafeno	66
2.3.2.1	Funcionalización con agente silano	66
2.3.2.2	Funcionalización con la carbodiimida	67
2.3.3	Preparación del material compuesto	68
2.3.3.1	Preparación de concentrados	68
2.3.3.2	Preparación de diluciones	69
2.3.4	Prensado del material compuesto	71
2.4	Técnicas de caracterización	72
2.4.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	72
2.4.2	Espectroscopía Raman	72
2.4.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	72
2.4.4	Difracción de rayos X	72
2.4.5	Microscopia electrónica de barrido	73
2.4.6	Análisis termogravimétrico	73
2.4.7	Análisis mecánico dinámico	73
2.4.8	Calorimetría diferencial de barrido	73
2.4.9	Reología	73

2.4.10 Ensayo de tensión	74
2.4.11 Ensayo de impacto	74
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>75</b>
3.1 Resultados para los nanomateriales	75
3.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	75
3.1.2 Espectroscopía Raman	76
3.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	78
3.1.4 Difracción de rayos X	84
3.2 Resultados para los materiales compuestos	86
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido	86
3.2.2 Difracción de rayos X	87
3.2.3 Análisis termogravimétrico	91
3.2.4 Análisis mecánico dinámico	97
3.2.5 Calorimetría diferencial de barrido	105
3.2.6 Reología	109
3.2.7 Ensayo de tensión	112
3.2.8 Ensayo de impacto	115
<b>4. Conclusiones</b>	<b>117</b>
Bibliografía	119

## Índice de figuras

No. Figura	Descripción	Página
1.1	Estructura del grafeno	15
1.2	Alótropos del carbono a) fullerenos, b) nanotubos de carbono, c) grafito	16
1.3	Estructura del óxido de grafeno	18
1.4	Grafica típica esfuerzo-deformación para elastómeros, plásticos flexibles, plásticos rígidos y para fibras	22
1.5	Reacción de obtención del nylon 6,6	25
1.6	Posibles estructuras de compuestos polímero-grafeno	28
1.7	Espectro electromagnético	31
1.8	Frecuencias vibracionales para algunos enlaces	32
1.9	Modos vibracionales de las moléculas	33
1.10	Espectro Raman del grafeno monocapa	35
1.11	Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones	36
1.12	Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico	37
1.13	Monocromador y detector de rayos X	39
1.14	Difracción de rayos X producida por un cristal	40
1.15	Imagen esquemática de nanopartícula de grafito	42
1.16	Esquema de un SEM o de un microscopio electrónico de barrido	43
1.17	Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro	46
1.18	Cuando una pelota es lanzada, la energía inicialmente empleada se divide en dos partes, una parte de recuperación que puede describirse como $E'$ y la pérdida de energía debido a la fricción y movimientos internos llamada $E''$	48

1.19	Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC	49
1.20	Esquema de una celda de DSC de flujo de calor	50
1.21	Movimiento de las partículas en flujos de cizallamiento y extensional	51
1.22	Láminas hipotéticas en flujo de cizallamiento	51
1.23	Geometrías comunes para flujo de cizallamiento por arrastre	52
1.24	Esquema de reómetro de platos paralelos	53
1.25	Mediante un cabezal móvil, en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta	54
1.26	Curva esfuerzo-deformación correspondiente a una aleación de aluminio	55
1.27	Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento	57
1.28	Curva fuerza-distancia correspondiente a dos materiales, mostrando la relación entre el enlace atómico y el módulo de elasticidad. Una pendiente $dF/da$ abrupta corresponde a un módulo alto	57
1.29	Efecto de la temperatura a) en la curva esfuerzo deformación y b) sobre las propiedades a tensión de una aleación de aluminio	59
1.30	El ensayo de impacto a) los ensayos Charpy e Izod, y b) dimensiones de las probetas típicas	60
1.31	Resultado de una serie de ensayos de impacto Izod para un polímero termoplástico de nylon super tenaz	61
2.1	Esquema de la síntesis del óxido de grafeno	65
2.2	Preparación del óxido de grafeno a) y b) síntesis a baja y alta temperatura, c) exfoliación del óxido de grafeno	66
2.3	Funcionalización del óxido de grafeno con agente silano	67
2.4	Funcionalización del GO con la carbodiimida	68
2.5	a) Sistema de reflujo empleado en las funcionalizaciones y b) proceso de filtración	68
2.6	a) Extrusor XPLORE utilizado para la preparación de concentrados y b) extrusor Leistritz empleado para la obtención del material compuesto	70

3.1	Espectro FTIR de los nanomateriales	75
3.2	Espectro Raman de los materiales grafénicos	77
3.3	Perfiles XPS C1s (izquierda) y O1s (derecha) del óxido de grafeno	79
3.4	Perfiles XPS C1s (arriba izquierda), O1s (arriba derecha) y N1s (abajo) para el GOEDAC	80
3.5	Perfiles XPS C1s (arriba izquierda), O1s (arriba derecha), N1s (abajo izquierda) y Si2p (abajo derecha) para el GOAPTS	81
3.6	a) Estructura de la 2-Piridona, b) estructuras de resonancia del ion piridinio	82
3.7	Estructuras propuestas por Xi y col. para a) óxido de grafeno quebrantado y b) óxido de grafeno dopado con nitrógeno	83
3.8	Patrones de difracción del GO, GOAPTS y GOEDAC	86
3.9	Micrografías de las muestras PA/GO09 (izquierda) y PA/GOAPTS09 (derecha) con aumentos de 1000 x	87
3.10	Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno	89
3.11	Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno funcionalizado con agente silano	90
3.12	Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno funcionalizado con carbodiimida	91
3.13	Termogramas de los compositos PA/GO al 0.3%, 0.6 y 0.9 % peso	93
3.14	Derivada de los termogramas de los compositos PA/GO	94
3.15	Termogramas de los compositos PA/GOAPTS al 0.3%, 0.6% y 0.9% peso	94
3.16	Derivada de los termogramas de los compositos PA/GOAPTS	95
3.17	Termogramas de los compositos PA/GOEDAC al 0.3%, 0.6% y 0.9% peso	96
3.18	Derivada de los termogramas de los compositos PA/GOEDAC	97
3.19	Módulos de almacenamiento de los nanocompositos con óxido de grafeno	98
3.20	Tangente delta de los nanocompositos con óxido de grafeno	99

3.21	Módulos de pérdida de los nanocompuestos con óxido de grafeno	100
3.22	Módulos de almacenamiento de los nanocompositos PA/GOAPTS	101
3.23	Tangente delta de los nanocompositos PA/GOAPTS	101
3.24	Módulos de pérdida de los nanocompuestos PA/GOAPTS	102
3.25	Módulos de almacenamiento de los nanocompositos PA/GOEDAC	103
3.26	Tangente delta de los nanocompositos PA/GOEDAC	104
3.27	Módulos de pérdida de los nanocompositos PA/GOEDAC	104
3.28	Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/GO	106
3.29	Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/GOATPS	107
3.30	Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/GOEDAC	108
3.31	Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GO	110
3.32	Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GOAPTS	110
3.33	Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GOEDAC	111
3.34	Módulo de Young de los materiales compuestos	113
3.35	Resistencia tensil de los materiales compuestos	114
3.36	Elongación al quiebre de los materiales compuestos	115

## Índice de tablas

No. Tabla	Descripción	Página
1.1	Propiedades del grafeno, CNT, acero y algunos polímeros	17
1.2	Clasificación de polímeros	21
1.3	Uso de polímeros	24
1.4	Propiedades físicas del nylon 6,6	26
2.1	Propiedades físicas y químicas del nylon 6,6	63
2.2	Propiedades mecánicas y térmicas del nylon 6,6	63
2.3	Nomenclatura de las muestras	64
2.4	Cantidades utilizadas en la preparación de concentrados	69
2.5	Perfil de temperatura de extrusión	69
2.6	Cantidad de material a alimentar a extrusor	70
3.1	Posición de bandas características del grafeno y relación $I_D/I_G$	77
3.2	Identificación y cuantificación de elementos	78
3.3	Contenido atómico C, O y N en los nanomateriales	78
3.4	Propiedades de cristalización obtenidas por DRX	88
3.5	Temperaturas al 10% y 50% de pérdida de peso de los nanocompositos	92
3.6	Temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos obtenidas por DMA	97
3.7	Datos DSC de los nanocompuestos obtenidos	105
3.8	Resultados de módulo de Young, elongación al quiebre y resistencia tensil para los nanocompositos	112
3.9	Resultados de resistencia al impacto de los materiales compuestos	116

# 1. Marco teórico

## 1.1 Introducción

La industria de materiales poliméricos está en constante búsqueda de nuevos materiales, los cuales se espera tengan propiedades superiores a los ya existentes. Por tanto se han llevado a cabo diversos estudios sobre la incorporación de nanorellenos como grafeno y óxido de grafeno funcionalizado en matrices poliméricas, debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, buena conductividad eléctrica y térmica, elevada área superficial e impermeabilidad a gases [1]. Los nanocompuestos basados en estos materiales presentan significantes mejoras en las propiedades cuando menos de 1% peso de nanopartículas basadas en grafeno son agregadas. La forma común de obtener estas partículas es a través de la exfoliación del óxido de grafito, el cual es producto de la oxidación del grafito natural tratado con el método de Hummers modificado, para su posterior funcionalización química [1, 2].

Debido a la adición de grupos hidroxilo, epoxi y grupos carboxílicos durante la reacción de oxidación, el óxido de grafeno es hidrofílico (polar) y puede dispersarse fácilmente en agua y muchos solventes orgánicos que son usados para el procesamiento de polímeros, lo cual contribuye en la fácil producción de nanocompuestos de grafeno-polímero [1].

Otra de las razones por la cual es necesario modificar la superficie del grafeno es debido a que presenta una tendencia a formar aglomerados en las matrices poliméricas. Es por ello que la oxidación seguida de una funcionalización química facilita la dispersión y estabiliza el grafeno para prevenir aglomeración [3].

En este trabajo de investigación se prepararon materiales compuestos de nylon 6,6 con óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno funcionalizado con agente silano (GOAPTS) y con una carbodiimida (GOEDAC) con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas. Se utilizaron concentraciones de 0.3, 0.6 y 0.9% peso de los nanomateriales. Se sintetizó el óxido de grafeno a partir de grafito utilizando el método de Hummers modificado. La funcionalización se realizó con el fin de mejorar la compatibilidad del material de relleno en la matriz polimérica. La novedad de este trabajo radica en que no se han reportado estudios previos en donde se hayan preparado nanocompuestos de nylon 6,6/GOAPTS. Tampoco se ha hecho una comparación de

propiedades mecánicas entre los tres sistemas de nanocompuestos: nylon 6,6/GO, nylon 6,6/GOAPTS y nylon 6,6/GOEDAC.

## 1.2 Grafeno

Desde los importantes avances realizados por los investigadores de la universidad de Manchester Andre Geim y Konstantin Novoselov, ganadores del premio nobel de física en 2010, el grafeno ha sido elogiado como un material de gran utilidad para su implementación en la ingeniería moderna [4]. Por ello, varios grupos de investigación se han centrado en el estudio de este nuevo material catalogado como “el material del futuro” con el fin de desarrollar nuevos productos que satisfagan las necesidades que demanda el mundo actual en áreas como la electrónica, la aeronáutica, la medicina, la informática, en el sector energético, en la industria automovilística, en la telefonía móvil, en el tratamiento de aguas y en la industria alimentaria, por mencionar algunas [4-6].

El grafeno es una forma alotrópica del carbono, es decir, una forma en la que se presenta este elemento. Está formado por anillos hexagonales de átomos de carbono, uno de los elementos más importantes y abundantes en la naturaleza (figura 1.1) [5, 7].

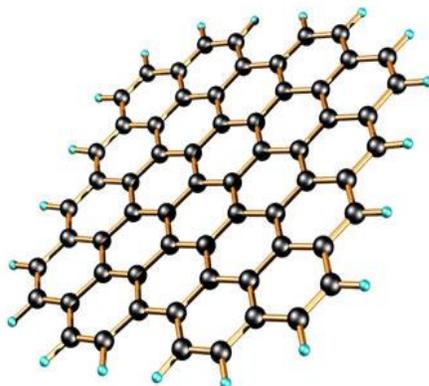


Figura 1.1 Estructura del grafeno [7].

El grafeno es una hoja bidimensional (2D) de un átomo de espesor, compuesta de átomos de carbono  $sp^2$  arreglados en una estructura en forma de panal de abejas. Se le considera la base para la construcción de otros alótropos de carbono con diferentes dimensionalidades, como se puede apreciar en la figura 1.2. Por ejemplo, el grafito (alótropo de carbono 3D) está compuesto

por hojas de grafeno apiladas una arriba de otra y separadas por una distancia de 3.37 Å. Los fullerenos (alótropos de carbono 0D) se forman arqueando hojas de grafeno y los nanotubos de carbono (alótropos 1D) se obtienen del enrollamiento de las hojas de grafeno [5, 8].

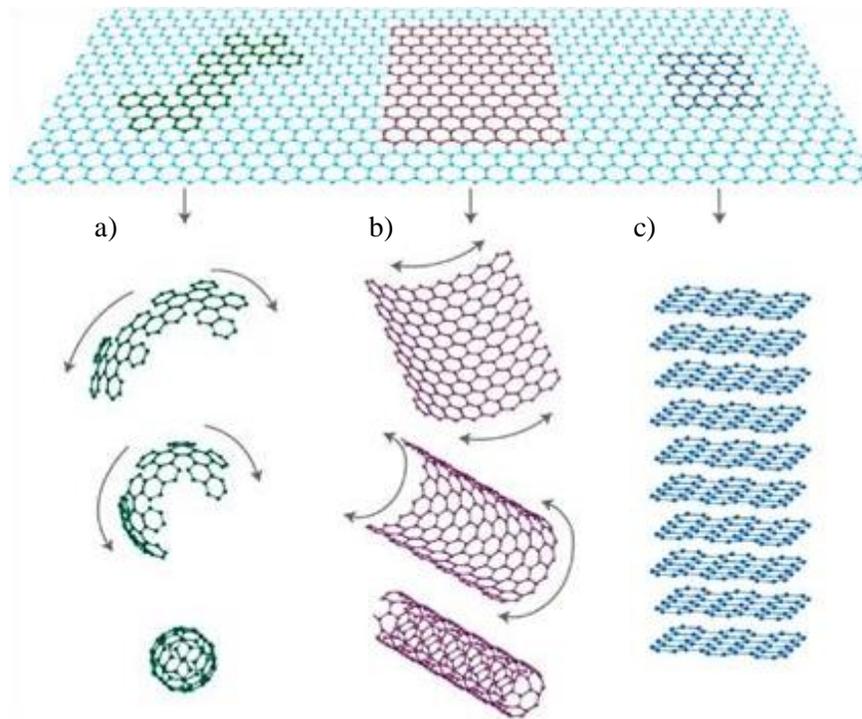


Figura 1.2 Alótropos del carbono a) fullerenos, b) nanotubos de carbono, c) grafito [8].

### 1.2.1 Propiedades

Teniendo un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia tensil de 130 GPa, el grafeno monocapa es el material más resistente que haya sido medido. Tiene una conductividad térmica de 5000 W/mK. Además, presenta una alta conductividad eléctrica de hasta 6000 S/cm. Estas propiedades, así como la elevada área superficial que posee (límite teórico de 2630 m<sup>2</sup>/g) y la impermeabilidad a gases, indican el gran potencial del grafeno para mejorar propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de barrera de gas en los polímeros [8].

Estas propiedades intrínsecas del grafeno han generado enorme interés para su posible implementación en numerosos aparatos. Estos incluyen futuras generaciones de dispositivos lógicos de frecuencia de radio de alta velocidad, nanocompuestos reforzados, conductores eléctricos y térmicos, películas de carbón ultra delgadas, circuitos electrónicos, sensores, y

electrodos flexibles y transparentes para despliegues (displays) y celdas solares. En el caso de los nanorellenos, el grafeno puede ser preferido sobre otros nanorellenos convencionales debido a su elevada área superficial, resistencia tensil, conductividad térmica y eléctrica, flexibilidad, transparencia y bajo coeficiente térmico de expansión. La tabla 1.1 muestra las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno comparadas con nanotubos de carbono (CNT), acero, plástico, hule y fibra [3].

Tabla 1.1 Propiedades del grafeno, CNT, acero y algunos polímeros [3].

Materiales	Resistencia tensil	Conductividad térmica (W/mK) a temperatura ambiente	Conductividad eléctrica (S/m)
Grafeno	130 ± 10 GPa	(4.84 ± 0.44) - (5.30 ± 0.48) x 10 <sup>3</sup>	7200
CNT	60 - 150 GPa	3500	3000 – 4000
Acero nanométrico	1769 MPa	5 – 6	1.35 x 10 <sup>6</sup>
HDPE	18 – 20 MPa	0.46 – 0.52	Aislante
Hule natural	20 – 30	0.13 – 0.142	Aislante
Fibra Kevlar	3620 MPa	0.04	Aislante

### 1.3 Óxido de grafeno

Debido a que el grafeno prístino no es compatible con la mayoría de polímeros orgánicos, es necesario introducir en su estructura grupos funcionales oxigenados para que pueda formar composites homogéneos. Mediante un proceso de oxidación se pueden introducir átomos de oxígeno e hidrógeno en la estructura del grafeno. Las hojas de óxido de grafeno son fuertemente oxigenadas al contener grupos hidroxilo, epoxi, cetonas y grupos carboxílicos que pueden alterar las interacciones de Van del Waals significativamente y ser más compatibles con polímeros polares [3]. En la figura 1.3 se muestra una estructura propuesta para el óxido de grafeno [9].

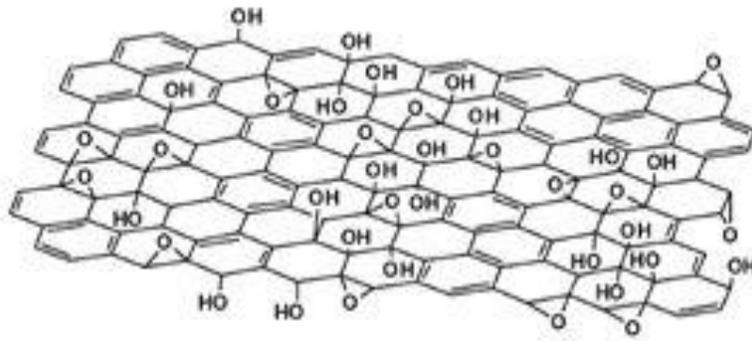


Figura 1.3 Estructura del óxido de grafeno [9].

### 1.3.1 Propiedades

Debido a la presencia de grupos funcionales conteniendo oxígenos, el óxido de grafeno se puede dispersar fácilmente en solventes orgánicos y en diferentes matrices. Esta es la principal ventaja cuando se combina el material con matrices cerámicas o poliméricas para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas [10].

Respecto a la conductividad eléctrica, el óxido de grafeno funciona como un aislante, debido a las perturbaciones de las redes de enlaces  $sp^2$ . Es importante reducir el óxido de grafeno para recobrar la red hexagonal en forma de panal del grafeno, esto con el objetivo de restaurar la conductividad eléctrica.

Las propiedades del grafeno pueden ser modificadas haciendo una funcionalización del óxido de grafeno. Los grafenos alterados químicamente pueden ser usados en diversas aplicaciones.

Una manera de asegurar que los grafenos alterados químicamente se dispersen fácilmente en solventes orgánicos es el uso de aminas mediante la funcionalización covalente orgánica, por ejemplo.

El óxido de grafeno puede ser usado como un intermediario en la producción de hojas de grafeno monocapa o de pocas capas. Para alcanzar esto, un proceso de oxidación y reducción se debe desarrollar para posteriormente aislar y separar capas de carbono sin cambiar su estructura.

En términos de producción en masa de grafeno, la reducción química del óxido de grafeno es considerado ser uno de los métodos más viables. Sin embargo, los científicos han encontrado retador crear hojas de grafeno que tengan la misma calidad que los obtenidos por exfoliación mecánica a gran escala [10].

### **1.3.1.1 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas del óxido de grafeno son inferiores a las del grafeno debido a las perturbaciones en la estructura, como consecuencia de la funcionalización, dando lugar a enlaces  $sp^3$  en lugar de enlaces  $sp^2$ . Dikin y col. (2007) investigaron las propiedades mecánicas de muestras de óxido de grafeno con espesor de micrones y obtuvieron un valor de rigidez de 40 GPa pero una resistencia de solo 120 MPa. Estudios posteriores con óxido de grafeno no han producido materiales con propiedades mecánicas mejoradas significativamente. La deformación elástica de monocapas de óxido de grafeno reducido químicamente fue investigada por Gomez-Navarro y col. (2008). Ellos determinaron un módulo de Young de  $250 \pm 150$  GPa y notaron que las hojas de óxido de grafeno que consistían en tres o más capas tenían un módulo de Young de un orden de magnitud más bajo. En otro trabajo de investigación, Suk y col. (2010) llevaron a cabo un estudio similar de óxido de grafeno que no había sido reducido y determinaron un módulo de Young de  $208 \pm 23$  GPa usando una muestra con espesor de 0.7 nm [11].

Se han desarrollado además estudios teóricos para predecir el comportamiento mecánico de los nanomateriales de carbono. Uno de ellos es el de Paci y col. (2007), en donde compararon el comportamiento esfuerzo-deformación de grafeno y óxido de grafeno que contenían grupos epoxi e hidroxilo. Ellos predijeron un módulo en exceso de 1000 GPa para el grafeno prístino. Sin embargo, con la modificación estructural se predijo un módulo de solamente 750 GPa para el óxido de grafeno del mismo espesor que el grafeno monocapa (0.34 nm). El espesor efectivo del óxido de grafeno es, en realidad, dos veces este valor, lo cual lleva a calcular un nuevo módulo de Young de 400 GPa, valor más cercano a valores medidos experimentalmente [11]. Estos mismos investigadores también calcularon el efecto de la oxidación del grafeno sobre su comportamiento a la fractura. Encontraron que cambios en los enlaces químicos debido a la oxidación redujeron a la mitad el valor de la resistencia comparada con el grafeno puro (asumiendo muestras del mismo espesor). Se llegó a la conclusión de que la presencia de hoyos

debido a la ausencia de átomos de carbono en la estructura grafítica limita la resistencia del óxido de grafeno [11].

### **1.3.2 Funcionalización**

Si bien al incorporar grupos oxigenados en la estructura del grafeno se gana afinidad con ciertos polímeros, el óxido de grafeno presenta la limitante de dispersarse principalmente en medio acuoso, lo cual lo sigue haciendo incompatible con varios polímeros. Por tanto, la modificación superficial del grafeno es un paso esencial para obtener una buena dispersión a nivel molecular en la matriz polimérica [3].

La modificación química del óxido de grafeno, el cual es generado a partir del óxido de grafito, es una ruta prometedora para alcanzar la producción en masa de grafeno modificado químicamente (CMG, por sus siglas en inglés). Es por eso que durante los últimos años, el CMG ha sido estudiado en varias aplicaciones como en composites poliméricos, materiales relacionados con la energía, sensores, transistores de efecto de campo y aplicaciones biomédicas, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. El óxido de grafeno contiene grupos funcionales oxigenados reactivos, lo que lo hace un buen candidato para su uso en diversas aplicaciones por medio de las funcionalizaciones químicas [12].

### **1.4 Polímeros**

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros, las cuales se combinan mediante reacciones de polimerización. Una molécula de polímero se compone por cientos o miles de moléculas de monómeros [13].

Los polímeros deben su importancia debido a su tamaño. Muchos polímeros están hechos de materiales fácilmente disponibles y baratos, permitiendo obtener vastas cantidades de productos con un alto valor en el mercado, pero son típicamente menos caros que otras alternativas donde no se usan polímeros. Además, los polímeros tienen propiedades físicas y químicas deseables. Algunos polímeros son más resistentes que el acero y la mayoría son resistentes a la degradación rápida y oxidación.

### 1.4.1 Clasificación

La investigación y el desarrollo de nuevos tipos de materiales imponen la necesidad de contar con un sistema que permita clasificar a los polímeros. Algunas de las clasificaciones se presentan en la tabla 1.2 [14-15].

Tabla 1.2 Clasificación de polímeros [15].

Clasificación de polímeros	Según su origen	Polímeros naturales o biopolímeros Polímeros semisintéticos Polímeros sintéticos
	Según su composición	Homopolímeros Heteropolímeros
	Según su estructura	Lineales Ramificados Entrecruzados
	Según su comportamiento frente al calor	Termoplásticos Termoestables o termorígidos
	Según la reacción de polimerización	Por reacción en cadena Por crecimiento en pasos
	Según el comportamiento mecánico	Plásticos Elastómeros Fibras

### 1.4.2 Aplicaciones

Muchas propiedades de los polímeros son importantes para determinar el uso de un polímero para una aplicación específica. Sin embargo, la primera consideración para determinar la utilidad de un polímero es su comportamiento mecánico, es decir, su deformación y características de flujo bajo tensión [13].

### 1.4.3 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un polímero puede ser caracterizado por sus propiedades de esfuerzo-deformación. Esto involucra observar el comportamiento de un polímero mientras se aplica un esfuerzo o tensión para elongarlo (o deformarlo) hasta el punto de ruptura. Los resultados son usualmente mostrados en una gráfica de esfuerzo contra deformación. La tensión o esfuerzo es expresado en newtons por centímetro cuadrado ( $\text{N}/\text{cm}^2$ ) o megapascuales (MPa) donde  $1 \text{ MPa} = 100 \text{ N}/\text{cm}^2$ . La elongación es el incremento fraccional en la longitud de la muestra de polímero ( $\Delta L/L$ ). También puede ser expresada como porcentaje de elongación. En la figura 1.4 se muestran varias gráficas de esfuerzo-deformación para diferentes polímeros [13].

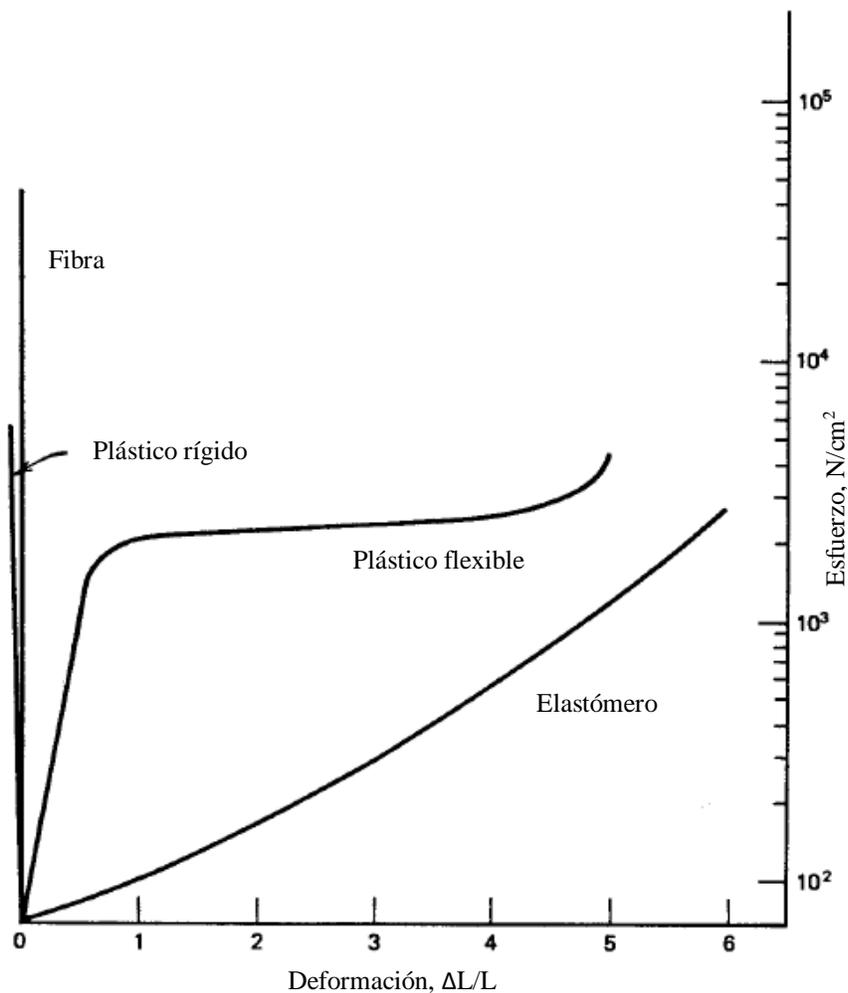


Figura 1.4 Gráfica típica esfuerzo-deformación para elastómeros, plásticos flexibles, plásticos rígidos y para fibras [13].

Cuatro importantes propiedades caracterizan el comportamiento de esfuerzo-deformación de un polímero:

*Módulo.* La resistencia a la deformación medida como el esfuerzo inicial dividido por  $\Delta L/L$ .

*Última resistencia o resistencia tensil.* El esfuerzo requerido para romper la muestra.

*Elongación última.* La extensión de elongación en el punto donde se rompe la muestra.

*Elongación elástica.* La elasticidad medida como la extensión de la elongación reversible.

Los polímeros varían ampliamente en su comportamiento mecánico dependiendo del grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento y de los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ). Valores de alta resistencia y baja extensibilidad (elongación) se obtienen en polímeros que tienen combinaciones de altos grados de cristalinidad o entrecruzamiento o cadenas rígidas (caracterizados por una alta  $T_g$ ). Por otro lado, alta elongación y baja resistencia en los polímeros es sinónimo de bajos grados de cristalinidad y entrecruzamiento y bajos valores de  $T_g$ . Los límites de temperatura de utilidad de un polímero están determinados por su  $T_g$  y/o  $T_m$ . La resistencia se pierde cerca de la  $T_g$  para polímeros amorfos y cerca de la  $T_m$  para polímeros cristalinos.

Diferentes polímeros son sintetizados con el fin de obtener comportamientos mecánicos mediante combinaciones apropiadas de cristalinidad, entrecruzamiento,  $T_g$  y  $T_m$ . Dependiendo de la combinación particular, un polímero específico será usado como *fibra*, *plástico flexible*, *plástico rígido* o *elastómero*. Algunos artículos de uso cotidiano con estas características son ropa y cuerdas (fibra), películas para embalaje y cubiertas de asientos (plásticos flexibles), micas para lentes y electrodomésticos (plásticos rígidos) y bandas elásticas y neumáticos (elastómeros). La tabla 1.3 muestra los usos de muchos polímeros comunes. Algunos de ellos son usados en más de una categoría ya que ciertas propiedades mecánicas pueden ser manipuladas por métodos físicos o químicos como alterar la cristalinidad o agregar plastificantes o mediante copolimerización. Varios polímeros se emplean como plásticos y fibras, mientras que otros son usados como elastómeros y plásticos [13].

Tabla 1.3 Uso de polímeros [13].

Elastómeros	Plásticos	Fibras	
Poliisopreno	Polietileno		
Poliisobutileno	Politetrafluoroetileno		
	Polimetilmetacrilato		
	Fenol-formaldehido		
	Urea-formaldehido		
	Melanina-formaldehido		
Poliestireno			
Policloruro de vinilo			
Poliuretano			
Polisiloxano			
	Poliamida		
	Poliéster		
	Celulósicos		
	Polipropeno		
		Poliacrilonitrilo	

#### 1.4.4 Nylon 6,6

El nylon 6,6 es ampliamente usado en muchas aplicaciones y es un material termoplástico de ingeniería importante con extraordinarias propiedades como alta dureza, resistencia a la abrasión, baja densidad y un coeficiente friccional bajo. Sin embargo, sus aplicaciones con frecuencia están limitadas debido a su baja rigidez y resistencia. Una variedad de materiales inorgánicos como fibra de vidrio, talco, y arcillas han sido exitosamente usados como aditivos y refuerzos para mejorar la rigidez y resistencia del nylon. La extensión en la mejora de las propiedades depende de varios factores como el grado de dispersión y orientación en la matriz polimérica [16].

El nylon 6,6 debe su nombre a la longitud de átomos que componen las cadenas poliméricas. Cada unidad repetitiva tiene dos extensiones de átomos de carbono, cada una con una longitud de seis átomos.

El nylon 6,6 a nivel industrial se sintetiza generalmente haciendo reaccionar el ácido adípico con la hexametildiamina. El esquema de reacción se observa en la figura 1.5 [17].

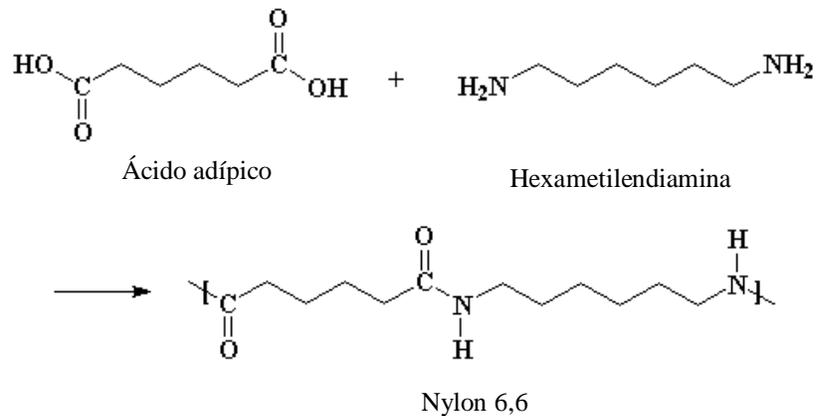


Figura 1.5 Reacción de obtención del nylon 6,6 [17].

Las poliamidas también conocidas como nylons tienen la característica de ser resistentes y duros. Son resistentes a muchos líquidos y poseen bajos coeficientes de expansión térmica. Los nylons pueden ser reforzados con fibras de vidrio, carbón y minerales. Entre sus aplicaciones están las piezas moldeadas para transmisión de energía eléctrica, piezas para un amplio rango de funciones en la industria automotriz, poleas, cojinetes y objetos con buena resistencia a la abrasión y tenacidad.

Al nylon 6,6 se le atribuyen los valores más altos de dureza y resistencia a la deformación por calor pero el valor más bajo de tenacidad dentro de la familia de las poliamidas [18].

Además, este polímero también conocido como Polihexametilen adipamida o poli(imino adipol-imino hexametileno) es una excelente fibra y plástico de ingeniería con una alta temperatura de fusión (265 °C). El nylon 6,6 es moderadamente cristalino (~50%) bajo condiciones normales de producción, pero esta propiedad puede ser incrementada para aplicaciones donde se requieran fibras mediante la orientación de estiramientos mecánicos. Esta poliamida posee una buena combinación de alta resistencia, flexibilidad, dureza, resistencia a la abrasión, capacidad para

teñirse, bajo coeficiente de fricción, baja fluencia, y resistencia a solventes, aceites, bases, hongos, y fluidos corporales. La principal limitación es la absorción de humedad, presentando cambios considerables en las propiedades mecánicas [13]. Algunas propiedades físicas del nylon presentan en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Propiedades físicas del nylon 6,6 [19].

Propiedad	Valor
Temperatura de deflexión de calor (1820 kPa, °C)	75
Resistencia máxima a calor continuo (°C)	120
Punto de fusión (°C)	265
Coefficiente de expansión lineal (cm/cm °C, 10 <sup>-5</sup> )	8.0
Resistencia a la compresión (kPa)	1 x 10 <sup>5</sup>
Resistencia flexural (kPa)	1 x 10 <sup>5</sup>
Resistencia al impacto (Izod: cm N/cm de muesca)	80
Resistencia tensil (kPa)	8.3 x 10 <sup>4</sup>
Elongación al quiebre (%)	30
Densidad (g/ml)	1.2

#### 1.4.5 Compositos poliméricos

Una de las áreas de crecimiento acelerado hoy en día es la de los compositos poliméricos. Los compositos ofrecen buena resistencia, resistencia a la corrosión y bajo peso, así que continuamente reemplazan partes metálicas. Mientras el costo de los combustibles continúa incrementándose, la mayor parte de reemplazo de metales se hace con el objetivo de tener reducciones en el peso. Los compositos están generalmente compuestos de dos fases: la fase continua o matriz la cual rodea a la fase dispersada o discontinua.

De acuerdo con la sociedad americana para pruebas y materiales (ASTM) estándar D883, un relleno es un material relativamente inerte que se agrega a un plástico para modificar su

resistencia, permanencia, propiedades de trabajo u otras cualidades o para bajar costos, mientras que un plástico reforzado es aquel con propiedades de resistencia superiores en comparación con el plástico puro [19].

Los nylons son una familia común de plásticos de ingeniería con alto punto de fusión y pueden ser usados en forma de material de relleno o solos. La gama de rellenos a usar con el nylon no es tan amplia como aquella usada para las poliolefinas debido a que a altas temperaturas de procesamiento sus propiedades serían degradadas [20]. Por tal razón, en el presente trabajo de investigación se agregaron a la matriz polimérica refuerzos con alta estabilidad térmica.

#### **1.4.6 Nanocompuestos de óxido de grafeno**

Hay muchas razones para desarrollar composites basados en grafeno. La primera y la más obvia es que con la adición de un relleno con propiedades mecánicas impresionantes se esperaría una mejora significativa en las propiedades mecánicas de la matriz del polímero. También es de esperar, que los cambios en propiedades mecánicas estén acompañadas de la modificación de otras propiedades como conductividad eléctrica, conductividad térmica y propiedades de barrera [11]. Un aspecto importante a considerar es la capacidad del grafeno (o derivados de éste) para ser dispersado en varias matrices poliméricas [8].

La preparación y propiedades de los composites de grafeno en masa han sido recientemente revisadas a detalle por varios investigadores. La mayoría del trabajo realizado en esta área ha sido llevado a cabo usando óxido de grafeno, a menudo en su forma reducida, pero algunos investigadores han trabajado con composites conteniendo nanoplaquetas de grafito (GNPs por sus siglas en inglés).

El óxido de grafeno tiene muchas ventajas sobre el grafeno debido a que es fácilmente obtenible en grandes cantidades, es mucho más fácil de exfoliar y dispersar en una matriz polimérica, y está construido a base de grupos funcionales disponibles para enlazarse y formar una fuerte interface con la matriz polimérica. Sin embargo, las nanoplaquetas de óxido de grafeno son a menudo arrugadas por lo que presentan propiedades mecánicas significativamente inferiores que las del grafeno. Las nanoplaquetas de grafeno también han sido empleadas pero con frecuencia son exfoliadas pobremente y no conllevan a altos niveles de refuerzo [11].

### 1.4.6.1 Preparación

La obtención de una buena distribución del refuerzo nanométrico es uno de los grandes retos en la preparación de nanocompuestos en base a polímeros debido a que las propiedades de los nanocompuestos pueden estar comprometidas a una mala dispersión. En el caso del óxido de grafeno, puede haber una tendencia a la formación de bultos y al apilamiento de las láminas debido a una exfoliación incompleta [11].

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados, de la matriz polimérica y del método de preparación, surgen tres tipos de compuestos polímero-grafeno (figura 1.6). Cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de grafeno se obtiene una separación de fases cuyas características son similares a las de los composites tradicionales. Los otros dos posibles tipos de nanocompuestos se producen cuando una o más cadenas de polímero se pueden intercalar entre las láminas del grafeno, dando lugar a una morfología multicapa donde se alternan capas de polímero y de grafeno. Cuando las láminas de grafito están completamente y uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se consigue una nanoestructura exfoliada y deslaminada. Tan solo cuando las láminas de grafeno están completamente exfoliadas en la matriz polimérica, se puede denominar nanocompuesto deslaminado, aunque en realidad se trata de láminas de grafeno separadas [21].

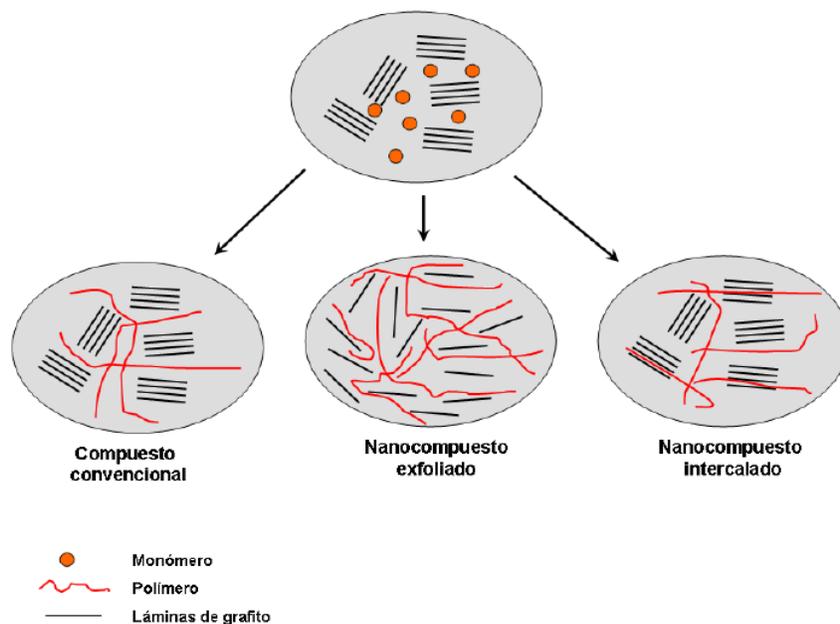


Figura 1.6 Posibles estructuras de compuestos polímero-grafeno [21].

Una de las mayores ventajas que tiene el óxido de grafeno para el procesado es la capacidad de ser exfoliado en agua y por tanto, los nanocompositos pueden prepararse fácilmente con polímeros solubles en agua como el poli(vinilalcohol) y el óxido de polietileno. Los nanocompositos también pueden ser preparados usando métodos en base a soluciones con polímeros insolubles en agua como el poli(metil metacrilato) y poliuretanos mediante la modificación química del óxido de grafeno [11].

Existen básicamente tres técnicas para la preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de láminas de grafeno: la polimerización *in situ*, el mezclado en solución y el mezclado en fundido [21]. El primero trata de la inclusión de un monómero entre las nanoláminas gráficas y una vez que se ha producido la exfoliación, tiene lugar la polimerización *in-situ*. La polimerización se puede iniciar mediante calor, radiación o un iniciador adecuado [21]. En este método con frecuencia son empleados solventes para reducir la viscosidad de las dispersiones. Por ejemplo, la polimerización intercalativa del metil metacrilato y resinas epóxicas ha sido alcanzada con óxido de grafeno para producir nanocompositos con propiedades mejoradas. La polimerización *in situ* ha sido empleada para producir exitosamente nanocompositos de óxido de grafeno con polietileno y óxido de grafeno con polipropileno. El injerto de cadenas de poli(metil metacrilato) en el óxido de grafeno ha sido empleado para hacer compatible el relleno con la matriz polimérica [11].

El segundo método (mezclado en solución) exige la disolución del polímero (prepolímero) en una solución en la que se dispersa grafeno u óxido de grafeno. El polímero disuelto se fija por adsorción sobre las hojas de grafeno y cuando el disolvente se evapora o la mezcla se precipita, las capas de grafeno se autoasocian, intercalando las cadenas del polímero para formar una nanoestructura multicapa. Cabe señalar que es necesario contar con agitación intensa para conseguir que las cadenas de polímero se intercalen entre las distintas láminas de grafeno y den lugar a un adecuado nanocompuesto [21].

El mezclado en fundido ofrece una manera simple de dispersar las nanopartículas en una matriz polimérica y ha sido usado para dispersar óxido de grafeno reducido térmicamente en varios polímeros que incluyen policarbonato y poli(etileno-2,6-naftalato) [11]. Este es el método preferido para la fabricación comercial de compositos. La tendencia de algunos rellenos en formar aglomerados puede ser reducida mediante la aplicación apropiada de un esfuerzo de corte

durante el procesado en fundido [16]. Además, este sistema tiene la ventaja de no usar disolvente y, por tanto, de ser de bajo costo, efectuándose el proceso mediante mezcladora o por extrusión [21]. Por otro lado, niveles razonables de dispersión pueden ser obtenidos en estos sistemas pero la adición de nanopartículas incrementa significativamente la viscosidad del polímero fundido y por consecuencia hace el procesado más difícil. La dispersión por cizallamiento (shear dispersion) en estado sólido usando un extrusor doble husillo modificado ha sido empleada como un método simple para producir nanocompositos de grafito sin modificar dispersado en polipropileno [11].

#### **1.4.6.2 Propiedades mecánicas**

La manera más simple de evaluar el refuerzo de polímeros con la adición de grafeno es por medio de las curvas de esfuerzo-deformación. Un comportamiento típico de varios sistemas polímero/grafeno y polímero/óxido de grafeno reducido es que el módulo de Young y la resistencia tensil muestran un incremento al aumentar la carga, pero la elongación al quiebre disminuye [11]. Zhao y col. (2010) estudiaron el efecto reforzante del óxido de grafeno reducido (rGO) en la matriz del poli(vinil alcohol). Se obtuvieron asombrosos resultados en la curva esfuerzo-deformación con una carga de tan solo 0.3% volumen de rGO pero la adición de 10 veces más material (hasta 3.0%) condujo a un efecto menos espectacular en las propiedades. Tanto el módulo de Young como la resistencia tensil del polímero se incrementaron al aumentar la carga de rGO pero la elongación al quiebre disminuyó. En otro estudio, Song y col. (2011) investigaron el comportamiento de esfuerzo-deformación del polipropileno reforzado con óxido de grafeno reducido. Se encontró una mejora significativa para una carga de 0.1% peso de rGO pero la elongación al quiebre disminuyó al aumentar la carga mientras que la resistencia tensil y el módulo de Young presentaron su valor máximo a una carga alrededor de 0.5-1.0% peso. Coleman y col. (2010) investigaron el reforzamiento del poliuretano con grafeno prístino. Observaron un gran incremento en la pendiente de la curva esfuerzo-deformación (el módulo de Young se incrementó por un factor de  $10^2$  para las cargas más altas) y la elongación al quiebre disminuyó con el aumento de la carga. Además encontraron que para una carga dada de grafeno, el efecto reforzante disminuyó con el decremento del tamaño de la hojuela del grafeno, lo cual encontraron consistente con el trabajo realizado por Gong y col. (2010) [11].

## 1.5 Técnicas de caracterización

### 1.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica para la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. Las aplicaciones de esta técnica se dividen en tres grandes categorías, las cuales están relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo: cercano, medio y lejano. La región más utilizada es la del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente  $670$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  [22]. En la figura 1.7 se observa el espectro electromagnético con las tres zonas del infrarrojo.

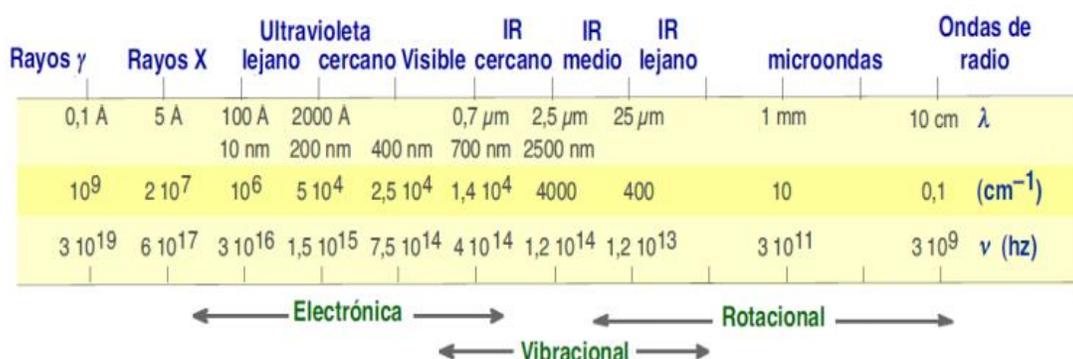


Figura 1.7 Espectro electromagnético [23].

Como con otros tipos de absorción de energía, las moléculas son excitadas a un estado de energía superior. Una molécula absorbe solo frecuencias selectas (energías) de radiación infrarroja. La radiación en este rango de energías corresponde a un rango que abarca las frecuencias vibracionales de tensión y estiramiento de los enlaces en la mayoría de las moléculas covalentes. En el proceso de absorción, aquellas frecuencias de radiación infrarroja que relacionan las frecuencias vibracionales de la molécula en cuestión son absorbidas, y la energía absorbida sirve para incrementar la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces en la molécula. Sin embargo, no todos los enlaces en una molécula son capaces de absorber energía infrarroja, incluso si la frecuencia de la radiación exactamente encaja con el movimiento del enlace. Sólo aquellos enlaces que tienen un momento dipolar que cambia como función del tiempo son capaces de absorber radiación infrarroja. Enlaces simétricos, como lo de  $\text{H}_2$  o  $\text{Cl}_2$  no absorben radiación infrarroja. Un enlace debe presentar un dipolo eléctrico que cambie a la misma

frecuencia que la radiación recibida para que la energía sea transferida. Por tanto, un enlace simétrico que tiene grupos idénticos o casi idénticos a los lados no absorberá en el infrarrojo.

Debido a que cada tipo de enlace tiene una frecuencia de vibración diferente, y considerando que dos enlaces del mismo tipo en dos diferentes componentes se encuentran en dos ambientes distintos, dos moléculas de diferente estructura nunca tendrán exactamente el mismo patrón de absorción infrarroja o espectro infrarrojo. A pesar de que algunas de las frecuencias absorbidas en los dos casos puede ser la misma, en ningún caso el espectro infrarrojo de dos moléculas diferentes será el mismo. Por tanto, el espectro infrarrojo puede ser usado por las moléculas como la huella digital para los humanos [24].

Un segundo y más importante uso del espectro infrarrojo es determinar la información estructural de la molécula. Las absorciones de cada tipo de enlace (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, etc.) se encuentran regularmente solo en ciertas porciones pequeñas de la región infrarroja vibracional. Un pequeño rango de absorción se puede definir para cada tipo de enlace. En la figura 1.8 se aprecian algunas frecuencias vibracionales de algunos enlaces [23].

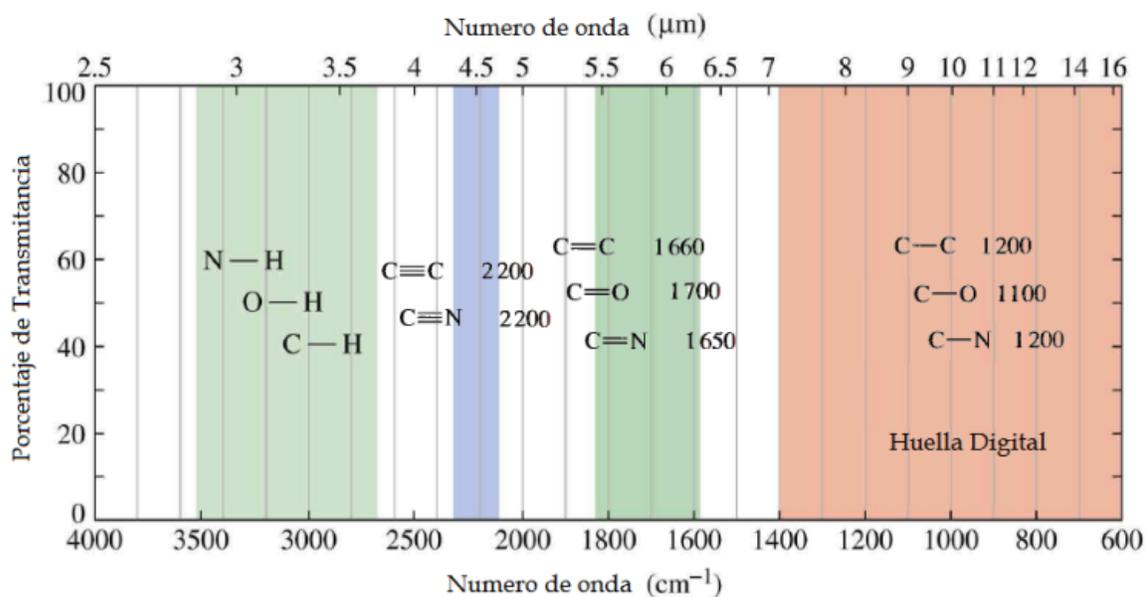


Figura 1.8 Frecuencias vibracionales para algunos enlaces [23].

Los modos más simples de movimiento vibracional en una molécula que son activos en el infrarrojo son los modos de estiramiento y flexión (figura 1.9). En general, vibraciones de estiramiento asimétricas ocurren a más altas frecuencias que las vibraciones de flexión. Los términos tijereteo, balanceo, aleteo y torsión son comúnmente usados para describir los orígenes de las bandas infrarrojas [24].

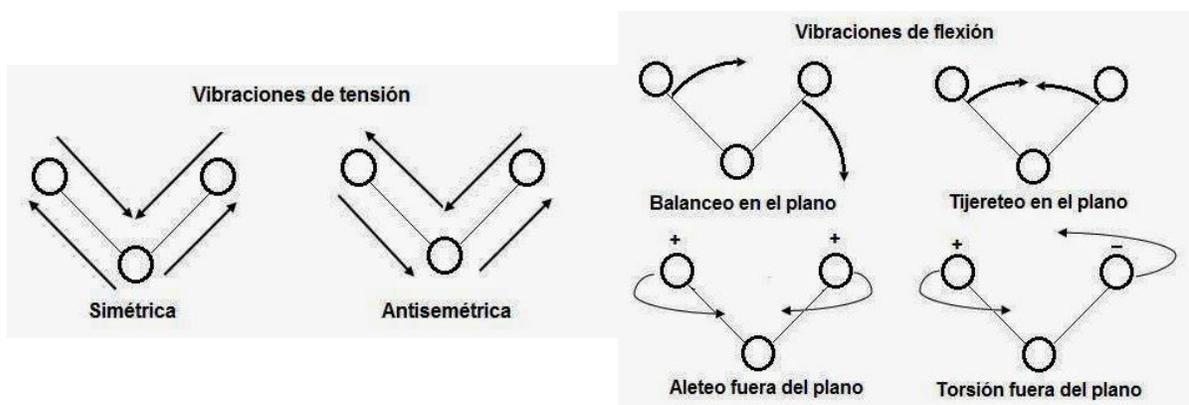


Figura 1.9 Modos vibracionales de las moléculas [25].

### 1.5.2 Espectroscopía Raman

Cuando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz se dispersa en todas direcciones. En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

La teoría de la dispersión Raman, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. En efecto, para una especie determinada, el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo, con frecuencia, suelen parecerse mucho. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de

grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que lo son en Raman, haciendo ambas técnicas complementarias y no competitivas.

Una ventaja útil de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencias y, por tanto, es posible obtener los espectros Raman de disoluciones acuosas [24].

La espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más populares para la caracterización de carbonos amorfos y desordenados, fullerenos, nanotubos, diamantes, cadenas de carbonos y moléculas policonjugadas. Esta técnica es particularmente útil para el grafeno debido a que la ausencia de un gap de banda hace resonar todas las longitudes de onda de la radiación incidente. Por tanto el espectro Raman contiene información acerca de la estructura atómica y propiedades eléctricas.

El número de capas de grafeno (N) en una muestra puede ser determinado por espectroscopía dispersiva de luz elástica (Rayleigh), pero esta determinación solo funciona para muestras exfoliadas en sustratos optimizados y no proporciona otra información estructural o electrónica. Por otro lado, la espectroscopia Raman funciona para todas las muestras de grafeno. Además, se pueden identificar daños estructurales, grupos funcionales y modificaciones químicas introducidas durante la preparación, procesamiento o localización del grafeno. Como resultado, el espectro Raman es invaluable para el control de calidad y para la comparación de muestras usadas por diferentes grupos de investigación.

El espectro de todos los materiales en base a carbono muestra pocas características prominentes, sin importar la estructura final. Sin embargo, las formas, intensidades y posiciones de esos picos brindan información considerable, a menudo comparable con la obtenida por otras técnicas más complicadas y destructivas. Por ejemplo, con la espectroscopía Raman es posible distinguir entre carbono amorfo, un nanotubo metálico o una muestra de grafeno dopado [26].

El espectro Raman de grafeno monocapa consiste de distintas bandas (figura 1.10). La banda G corresponde al fonón  $E_{2g}$  de alta frecuencia a  $\Gamma$ . La banda D es debida a los modos de respiración de anillos de seis átomos y requiere un defecto para su activación. Esto viene de los fonones TO alrededor de la zona Brillouin esquina K. Es activo por doble resonancia y es altamente dispersivo con la energía de excitación debido a la anomalía Kohn en K. La doble resonancia

también puede ocurrir como un proceso intravalle, es decir, conectando dos puntos que pertenecen al mismo cono alrededor de K (o K'). Lo anterior origina la banda llamada D'. La señal 2D es el sobretono del pico D y la banda 2D' el sobretono de la D'. Puesto que las bandas 2D y 2D' se originan de un proceso donde la conservación de momentum es satisfecho por dos fonones con vectores de onda opuestos, ningún defecto es requerido para su activación, y por tanto, están siempre presentes [26].

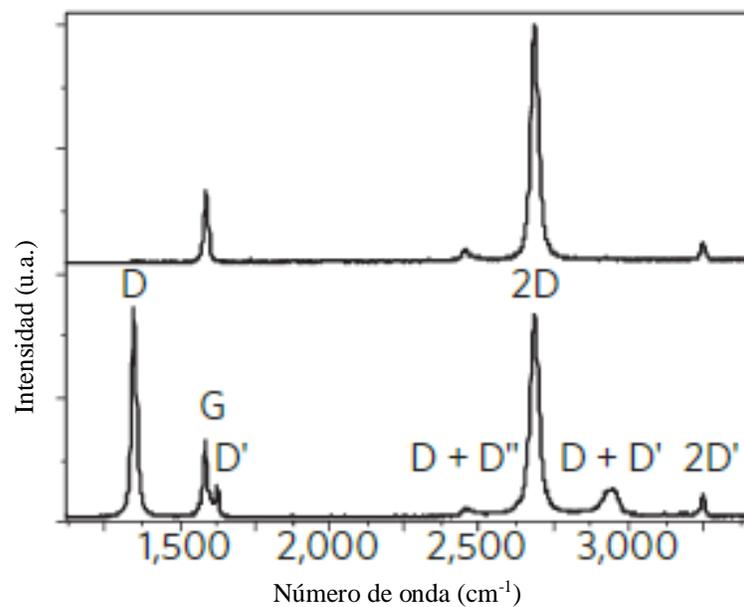


Figura 1.10 Espectro Raman del grafeno monocapa [26].

### 1.5.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la espectroscopía de electrones, se hace incidir un haz de electrones o fotones sobre la superficie a analizar. La señal del analito está formada más por haces de electrones que de fotones, al hacer incidir haces. Las mediciones espectrométricas consisten en la determinación de la potencia de este haz en función de la energía (o de la frecuencia,  $h\nu$ ) de los electrones.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X también llamada espectroscopía de electrones para análisis químico (conocida por sus siglas en inglés como ESCA) no sólo da información acerca de la composición atómica de la muestra sino también sobre la estructura y el grado de oxidación de los compuestos que están siendo examinados.

La figura 1.11 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en esta técnica, donde las tres líneas inferiores designadas por  $E_b$ ,  $E_b'$  y  $E_b''$  representan las energías de los electrones de las capas internas  $K$  y  $L$  de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Como se muestra en la figura, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida  $h\nu$  desplaza a un electrón  $e^-$  de un orbital  $K$  de energía  $E_b$ . La reacción se representa como:



Donde  $A$  es un átomo, una molécula o un ion y  $A^{+*}$  es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que  $A$ .

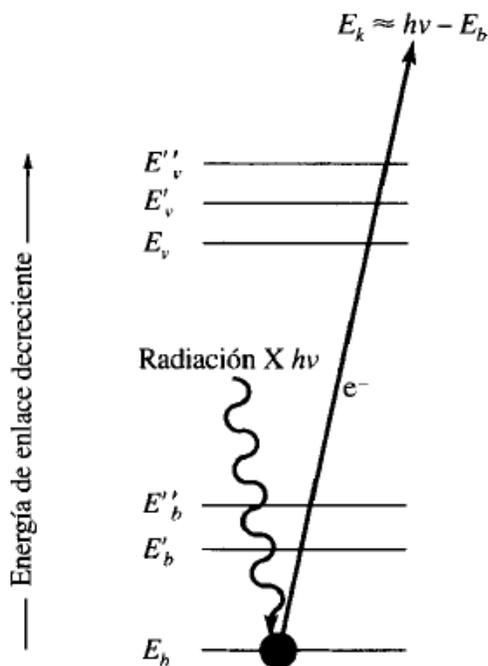


Figura 1.11 Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones [22].

La energía cinética del electrón emitido  $E_k$  se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón  $E_b$  se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ecuación 2}$$

En esta ecuación,  $w$  es la llamada *función de trabajo* del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de  $w$ . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que se ha emitido.

Los componentes de los espectrómetros de electrones son: una fuente, un dispositivo para contener la muestra, un analizador que tiene la misma función que un monocromador, un detector, un procesador de señal y un dispositivo de lectura. La figura 1.12 muestra una disposición típica de estos componentes. Los espectrómetros de electrones generalmente requieren sistemas de vacío elaborados para reducir la presión en todos los componentes entre  $10^{-5}$  y  $10^{-10}$  torr. [22].

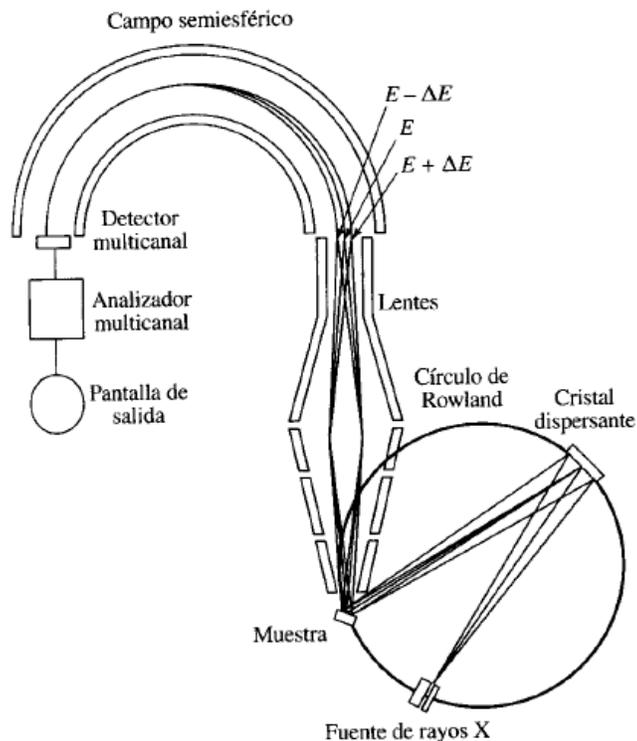


Figura 1.12 Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico [22].

#### 1.5.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ha proporcionado una cantidad importante de información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción. Además, tales estudios han aportado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles, y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles.

Los diagramas de difracción se obtienen, normalmente, con instrumentos automáticos de diseño similar al que se muestra en la figura 1.13. En este caso, la fuente es un tubo de rayos X con filtros adecuados. Obsérvese que el ángulo que forma el detector con el haz ( $2\theta$ ) es el doble que el que forma con la cara del cristal. La fuente es un tubo de rayos X y la muestra se coloca en el haz. En algunos casos, el soporte de la muestra gira con el objetivo de aumentar la aleatoriedad en las orientaciones de los cristales. El diagrama de difracción se obtiene entonces mediante un barrido automático, de la misma manera que se obtiene un espectro de emisión o de absorción. Los instrumentos de este tipo suelen ofrecer la ventaja de presentar una elevada precisión en las medidas de intensidad, reducción automatizada de datos y generación del informe.

La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de  $\theta$  o  $2\theta$ ) y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos. Con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia  $d$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de la línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

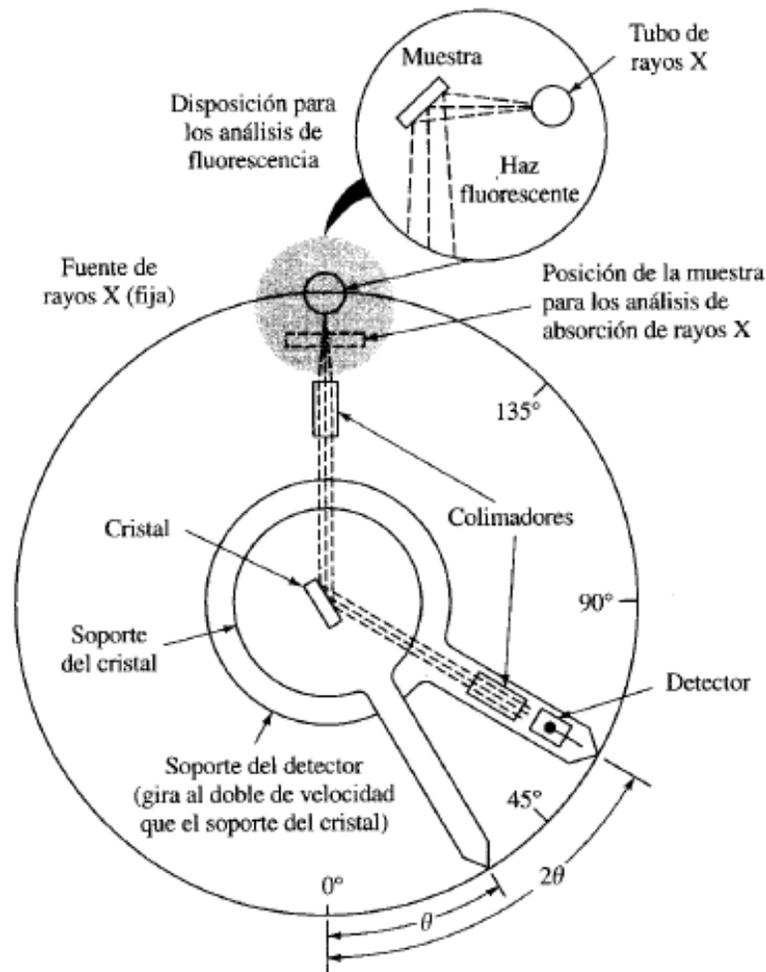


Figura 1.13 Monocromador y detector de rayos X [22].

Normalmente, tres o cuatro espaciados sirven para identificar el compuesto sin ambigüedad. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más compleja.

También es posible hacer un análisis cuantitativo de mezclas cristalinas midiendo las intensidades de las líneas de difracción y comparándolas con patrones [22].

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las

distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (figura 1.14). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requerimientos para la difracción de rayos X son que el espaciado entre las capas de los átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

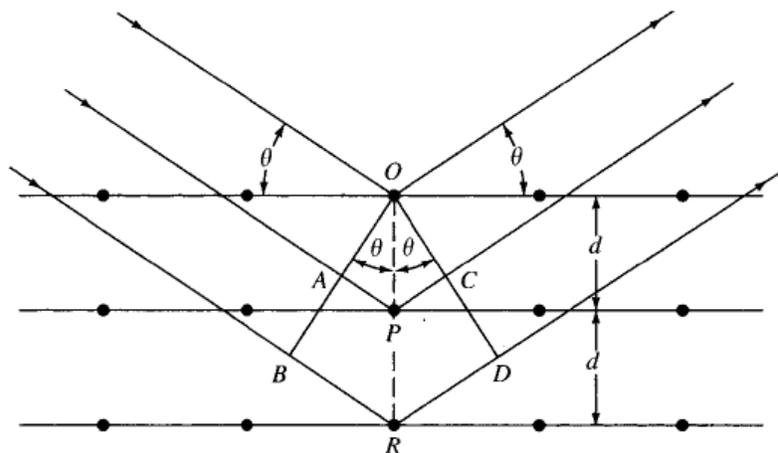


Figura 1.14 Difracción de rayos X producida por un cristal [22].

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la figura 1.14. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ . La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en  $O$ ,  $P$  y  $R$ . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en  $OCD$  y el cristal parecerá reflejar la radiación  $X$ . Pero

$$AP = PC = d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ecuación 5}$$

La ecuación anterior se conoce como *ecuación de Bragg* y es de suma importancia. Hay que señalar que los rayos  $X$  son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ecuación 6}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas [22].

La técnica de DRX es relevante para la caracterización del óxido de grafeno, ya que este puede ser considerado como una red desordenada tridimensional de nanografito. La figura 1.15 muestra una imagen esquemática de nanopartículas de grafito y sus dimensiones: en el plano basal se encuentra  $L_a$  y perpendicular a este plano se encuentra  $L_c$ .

La forma convencional de obtener el tamaño promedio de partículas microscópicas en polvo en la dirección  $[hkl]$  es aplicando la ecuación de Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $h, k, l$  son los índices de Miller,  $K$  es el factor de forma,  $\lambda$  la longitud de onda del haz de difracción,  $2\theta_{hkl}$  y  $\beta_{hkl}$  son la posición y el ancho máximo a la altura media de la línea  $(hkl)$ , respectivamente. Los valores del factor de forma  $K$  para diferentes picos  $(hkl)$  fueron estimados como 1.84 para  $L_a$  (largo de la partícula) y 0.9 para  $L_c$  (ancho de la partícula) [27].

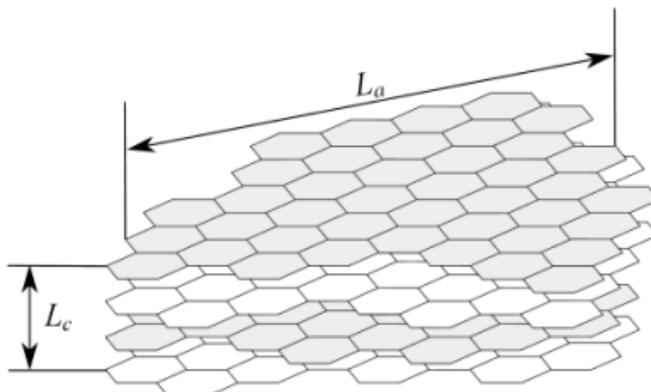


Figura 1. 15 Imagen esquemática de nanopartícula de grafito [27].

### 1.5.5 Microscopía electrónica de barrido

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología y de la biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de la superficie de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica que todavía es una técnica muy importante para la caracterización de superficies. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Normalmente, la información se obtiene sobre las superficies con una resolución considerablemente elevada, mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos o en un aparato de televisión, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección  $x$ ), vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección  $y$ ) un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección  $z$ ) y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen.

Las señales producidas durante el barrido incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones.

La figura 1.16 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y una microsonda electrónica de barrido. Obsérvese que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

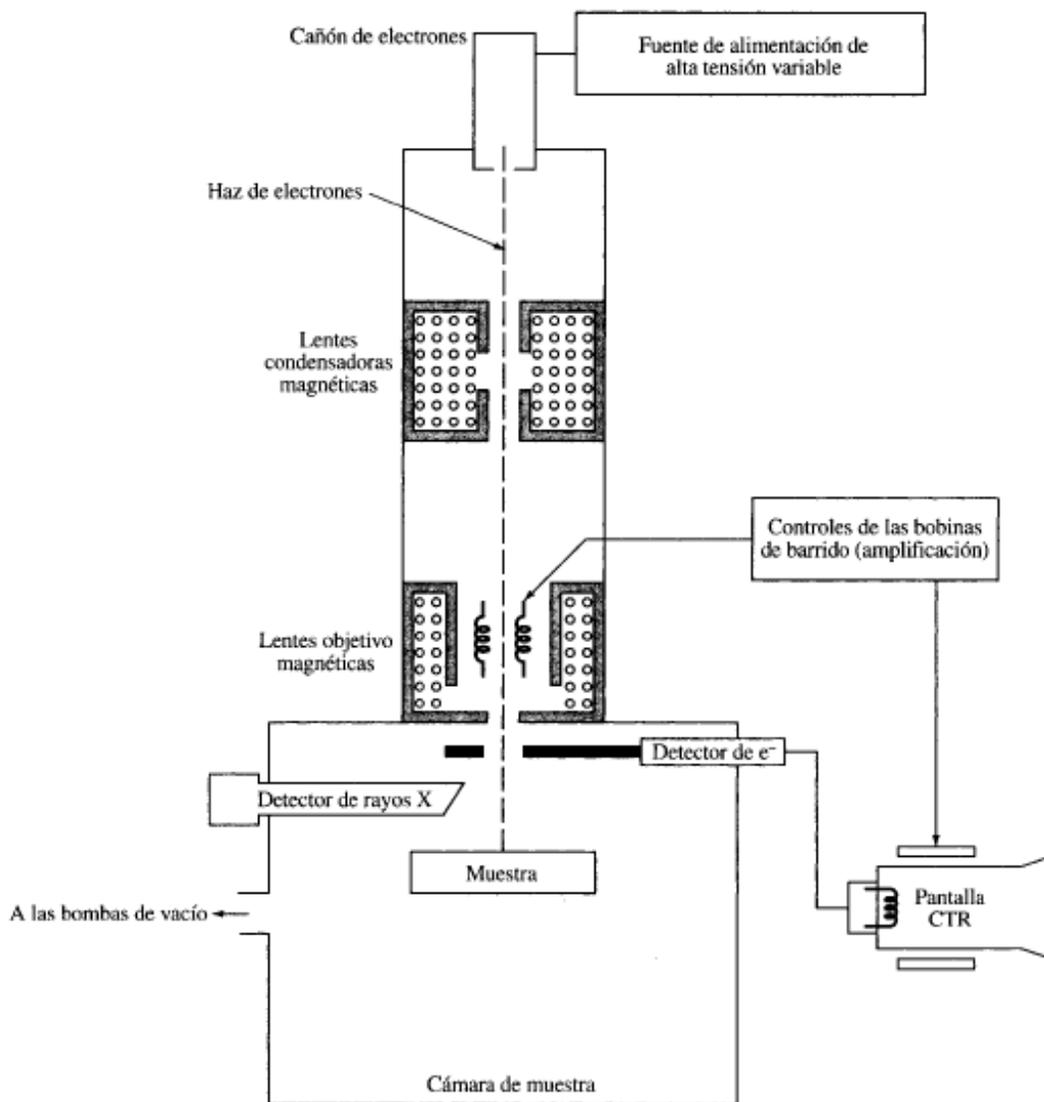


Figura 1.16 Esquema de un SEM o de un microscopio electrónico de barrido [22].

Como se mostró en la figura anterior, los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y estas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra.

Con este tipo de microscopio, el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo (véase figura 1.16). Uno de los pares desvía el haz en la dirección  $x$  a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección  $y$ . El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, las bobinas  $x$ ), el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas  $y$ ) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas  $x$ . Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. Las señales que llegan a las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducible del haz de electrones.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos grandes categorías: interacciones *elásticas* que afectan las trayectorias de los electrones en el haz in que se alteren significativamente sus energías y las interacciones *inelásticas*, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda más largas.

*Dispersión elástica.* Cuando un electrón colisiona elásticamente con un átomo se produce un cambio en la componente de dirección del electrón pero se mantiene virtualmente intacta la velocidad del mismo, por tanto la energía cinética del electrón permanece prácticamente constante. El ángulo de desviación para una colisión dada es aleatorio y puede variar desde 0 hasta 180 grados.

*Producción de electrones secundarios.* Cuando la superficie de un sólido se bombardea con un haz de electrones cuya energía es del orden de varios keV, se observa que a lo largo de la superficie se emiten electrones con energías de 50 eV o menos junto con los electrones retrodispersados. El número de estos electrones secundarios es generalmente del orden de la mitad a la quinta parte de los electrones retrodispersados o incluso menos. Los electrones secundarios se producen como resultado de interacciones entre los electrones altamente energéticos del haz y los electrones de conducción, débilmente enlazados del sólido, lo que da lugar a la expulsión de estos electrones de la banda de conducción.

Un tercer efecto del bombardeo de electrones sobre la superficie de un sólido es la obtención de fotones de rayos X.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies [22].

### **1.5.6 Análisis termogravimétrico**

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica*.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

Están comercialmente disponibles diferentes diseños de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 mg hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan solo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien

el soporte de la muestra debe estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La figura 1.17 muestra el esquema de un diseño de una termobalanza.

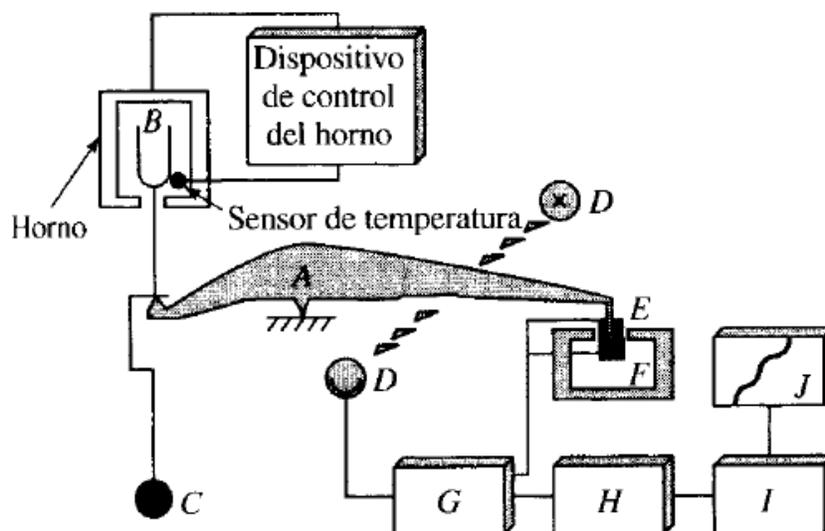


Figura 1.17 Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro [22].

El intervalo de temperatura para la mayoría de los hornos para termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en un principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y a los errores de pesada que provienen de las terminales del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar

localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra. Las temperaturas registradas tienen entonces, en general, un retraso o adelanto con respecto a la temperatura real de la muestra.

Quizá las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos pueden ser utilizados con finalidades de identificación [22].

### **1.5.7 Análisis mecánico dinámico**

Esta técnica se basa en la aplicación de una fuerza oscilatoria a una muestra para posteriormente hacer el análisis de la respuesta del material a esa fuerza. De lo anterior, se pueden calcular las propiedades como la tendencia a fluir (llamada viscosidad) debida al desfase y la rigidez (módulo) de la recuperación de la muestra. Estas propiedades a menudo describen la capacidad de perder energía en forma de calor y la capacidad de recuperarse de una deformación (elasticidad). Una manera de describir lo que se está estudiando es la relajación de las cadenas poliméricas. Otra descripción sería la discusión de los cambios que ocurren en el volumen libre del polímero.

En el DMA, se obtiene información del módulo complejo ( $E^*$ ), módulo elástico ( $E'$ ) y módulo imaginario de pérdida ( $E''$ ) y son calculados a partir de la respuesta del material a ondas sinusoidales. Estos diferentes módulos permiten la caracterización del material debido a que se puede examinar la capacidad de un material para acumular energía ( $E'$ ), perder energía ( $E''$ ) y se puede obtener también la relación de estos efectos ( $\tan \delta$ ), llamado factor de amortiguamiento.

Básicamente, se obtienen dos términos o módulos: uno relacionado con el almacenamiento de energía y otro relacionado con la pérdida de energía. Esto se puede ver esquemáticamente en la figura 1.18. Un término nos permite ver cuán elástico es el polímero mientras que el otro nos da información sobre el comportamiento viscoso [28].

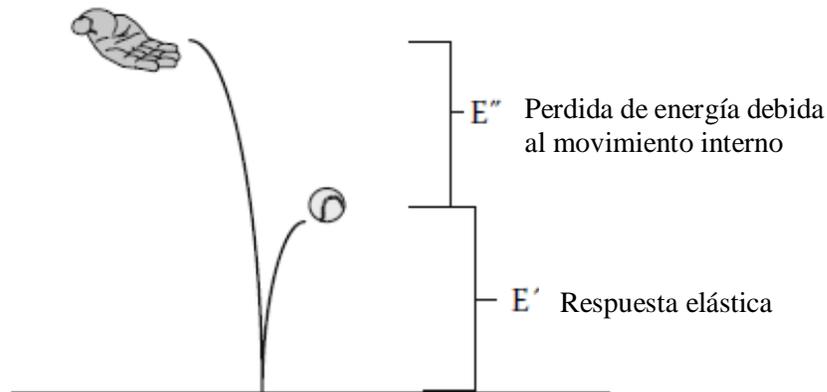


Figura 1.18 Cuando una pelota es lanzada, la energía inicialmente empleada se divide en dos partes, una parte de recuperación que puede describirse como  $E'$  y la pérdida de energía debido a la fricción y movimientos internos llamada  $E''$  [28].

### 1.5.8 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado.

Para obtener los datos en calorimetría de barrido diferencial se utilizan dos tipos de métodos. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

A pesar que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente.

En la DSC de potencia compensada el instrumento tiene dos hornos independientes, uno para el calentamiento de la muestra y otro para el calentamiento de la referencia (figura 1.19). En los modelos comerciales basados en este diseño, los hornos son pequeños y pesan alrededor de un gramo cada uno, característica que permite elevadas velocidades de calentamiento, de enfriamiento y de equilibrado. Los hornos están empotrados en un amplio sumidero de calor de

temperatura controlada. Sobre los hornos se encuentran los soportes de la muestra y de la referencia, los cuales tienen insertados termómetros de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales.

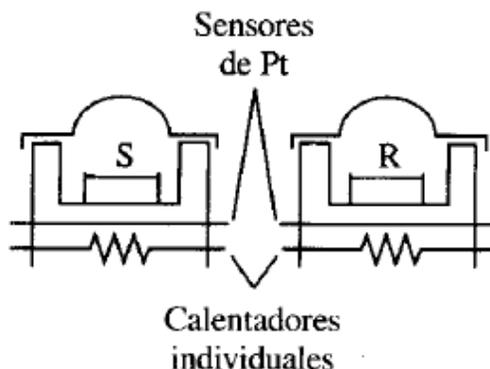


Figura 1.19 Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC [22].

Por otro lado, en la DSC de flujo de calor, el calor fluye hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constatán calentado eléctricamente (figura 1.20). Los platillos pequeños de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constatán. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los dos platillos. La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares de superficie de cromel/constatán formados por la unión entre la plataforma de constatán y los discos de cromel sujetos a la parte inferior de la plataforma. Se puede demostrar que la diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima por la unión de Cromel/alumel colocada debajo del disco de la muestra [22].

Los experimentos calorimétricos de barrido diferencial se llevan a cabo normalmente en la modalidad de barrido de temperatura, pero ocasionalmente se encuentran experimentos isotérmicos, en donde es posible seguir los procesos de cristalización. Llevando a cabo experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas es posible caracterizar completamente el comportamiento de un material durante su cristalización [22].

Con la DSC es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas ( $T_g$ ). También puede ser utilizada para estudiar la oxidación, así como otras reacciones químicas. Los métodos térmicos diferenciales han encontrado aplicación en la industria farmacéutica, alimentaria y en el estudio de procesos biológicos [29].

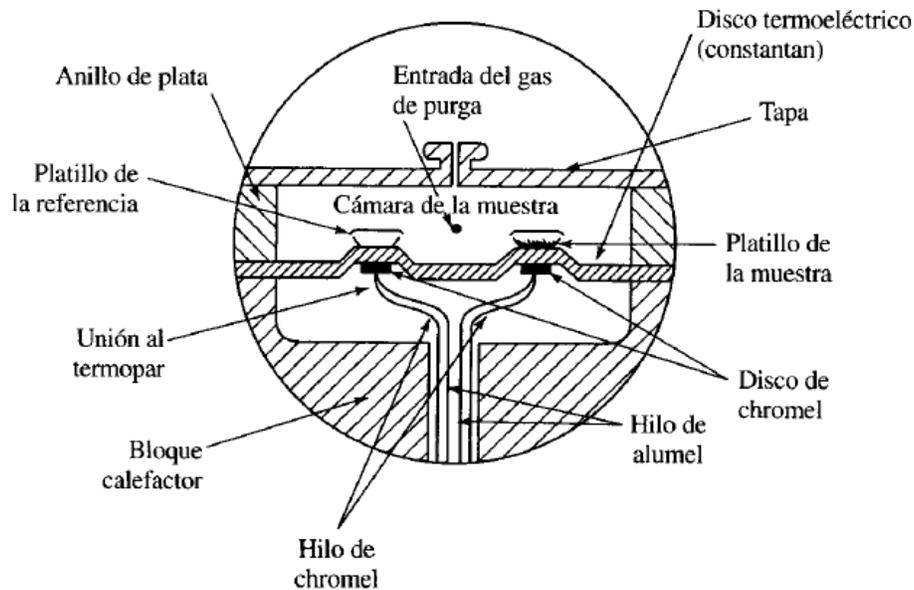


Figura 1.20 Esquema de una celda de DSC de flujo de calor [22].

### 1.5.9 Reología

La reología ha sido propiamente definida como el estudio del flujo y la deformación de materiales. Hay dos tipos básicos de flujo con movimiento relativo de partículas adyacentes de líquido; son llamados flujo de cizallamiento y flujo extensional (también conocido como flujo elongacional). En el flujo de cizallamiento, los elementos del líquido fluyen unos sobre otros, mientras que en el flujo extensional, los elementos adyacentes se acercan o se alejan unos de otros, como se observa en la figura 1.21.

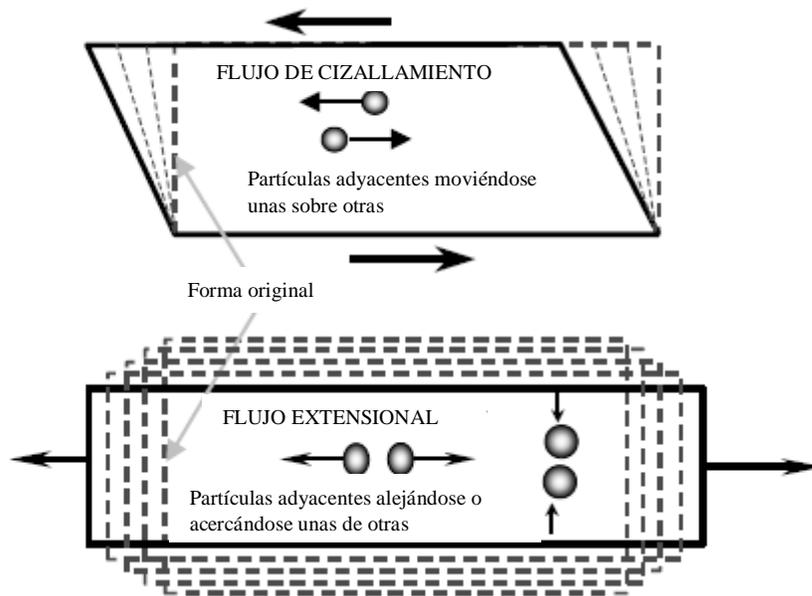


Figura 1.21 Movimiento de las partículas en flujos de cizallamiento y extensional [30].

*Velocidad y esfuerzo de cizallamiento.* Se puede visualizar en la figura 1.22 un flujo de cizallamiento alternativo como el movimiento de láminas hipotéticas deslizándose unas sobre otras. En el caso más simple, la velocidad de cada lámina se incrementa linealmente con respecto a su vecino de abajo, así que las capas que están a dos veces de distancia de cualquier lámina estacionaria se moverán al doble de velocidad. El gradiente de velocidad en la dirección a ángulos adecuados respecto al flujo es llamado *velocidad de cizallamiento* (también conocida como *gradiente de velocidad* o *velocidad de deformación*), y la fuerza por unidad de área creada o producida por el flujo es llamada *esfuerzo cortante*.

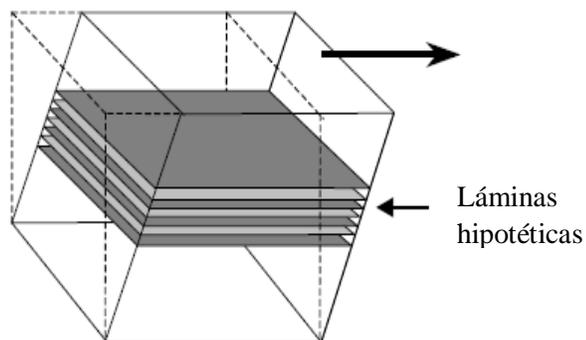


Figura 1.22 Láminas hipotéticas en flujo de cizallamiento [30].

La velocidad de cizallamiento tiene unidades de velocidad dividida por la distancia (metros por segundo / metro), dejando unidades de segundos recíprocos ( $s^{-1}$ ). El esfuerzo cortante tiene unidades de newtons por metro cuadrado,  $N/m^2$ , pero en el sistema internacional de unidades SI, el esfuerzo al igual que la presión, está dado en unidades de pascales, Pa [30].

Existe una variedad de instrumentos sofisticados disponibles para llevar a cabo mediciones reológicas, dependiendo de las características del material a evaluar. Entre ellos se encuentran los reómetros de cizallamiento, los cuales se pueden dividir en dos grupos: *flujos de arrastre*, en el cual el corte (o cizallamiento) es generado entre una superficie sólida y una móvil, y en *flujos de presión*, en donde el corte se genera por una diferencia de presión en un canal cerrado. Entre los reómetros de cizallamiento por flujo de arrastre, se pueden mencionar los de placas deslizantes, cilindros concéntricos, cono y plato y los de platos paralelos (figura 1.23) [31].

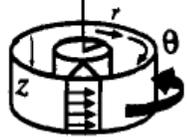
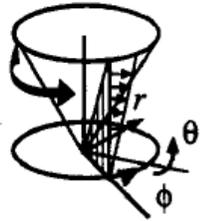
Flujos de arrastre	Coordenadas			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
Placas deslizantes		$x$	$y$	$z$
Cilindros concéntricos (flujo Couette)		$\theta$	$r$	$z$
Cono y plato		$\phi$	$\theta$	$r$
Platos paralelos (flujo torsional)		$\theta$	$z$	$r$

Figura 1.23 Geometrías comunes para flujo de cizallamiento por arrastre [31].

### 1.5.9.1 Reómetro de platos paralelos

La geometría de discos paralelos (llamados también platos paralelos) fue sugerida por Mooney (1934). El aparato de Mooney, el cual consiste de un disco rotando dentro de una cavidad cilíndrica, es usado extensivamente en la industria del caucho. Russell (1946) midió las fuerzas normales del empuje total entre los dos discos. Greensmith y Rivlin (1959) midieron la distribución de presión, y Kotaya y col. (1959) usaron el empuje total para estudiar los esfuerzos normales en polímeros fundidos. En muchos sentidos el flujo es similar al de cono y plato. Sin embargo, en contraste con la configuración de cono y plato, el flujo entre discos paralelos no es homogéneo. La geometría de discos paralelos se observa en la figura 1.24 [31].

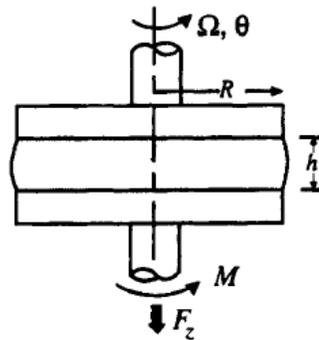


Figura 1.24 Esquema de reómetro de platos paralelos [31].

### 1.5.9.2 La reología en polímeros

El flujo de sistemas poliméricos, ya sea en solución o en fundido, ha fascinado a los reólogos por muchos años. Debido a que estos sistemas a menudo exhiben propiedades viscoelásticas, los polímeros han atraído más atención de la esperada. Se pueden encontrar soluciones poliméricas en situaciones cotidianas, especialmente en las soluciones macromoleculares encontradas en el cuerpo humano como la saliva, la sangre, las proteínas, etc. En términos de productos naturales, varias gomas y resinas han demostrado ser útiles en muchas situaciones prácticas. Los polímeros hechos por el hombre representan una gran industria, los cuales invaden cada parte de nuestras vidas [30].

### 1.5.10 Ensayo de tensión

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. Un dispositivo de ensayo aparece en la figura 1.25; una probeta típica tiene un diámetro de 0.505 plg y una longitud calibrada de 2 plg. La probeta se coloca en la máquina de pruebas y se le aplica una fuerza  $F$ , que se conoce como *carga*. Para medir el alargamiento del material causado por la aplicación de la fuerza en la longitud calibrada se utiliza un extensómetro.

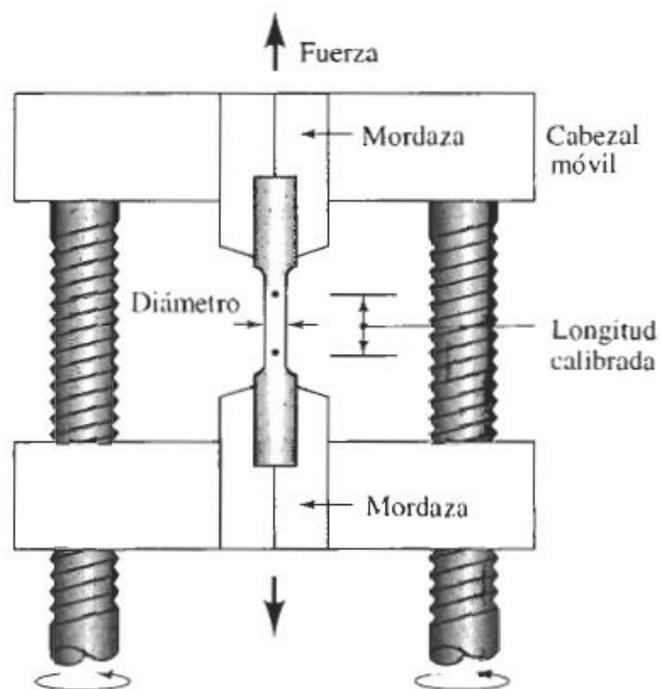


Figura 1.25 Mediante un cabezal móvil, en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta [32].

Algunos conceptos utilizados en este tipo de ensayos se definen a continuación.

*Esfuerzo y deformación ingenieriles.* Para un material dado, los resultados de un solo ensayo son aplicables a todo tamaño y formas de muestras, si se convierte la fuerza en esfuerzo y la distancia entre marcas calibradas en deformación. El *esfuerzo* y la *deformación ingenieriles* se definen mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \sigma = \frac{F}{A_o} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\text{Deformación ingenieril} = \varepsilon = \frac{l - l_o}{l_o} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $A_o$  es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciarse el ensayo,  $l_o$  es la distancia original entre marcas calibradas y  $l$  es la distancia entre las mismas después de haberse aplicado la fuerza  $F$ . La curva esfuerzo-deformación presentada en la figura 1.26 muestra los resultados del ensayo de tensión de una barra de aleación de aluminio [32].

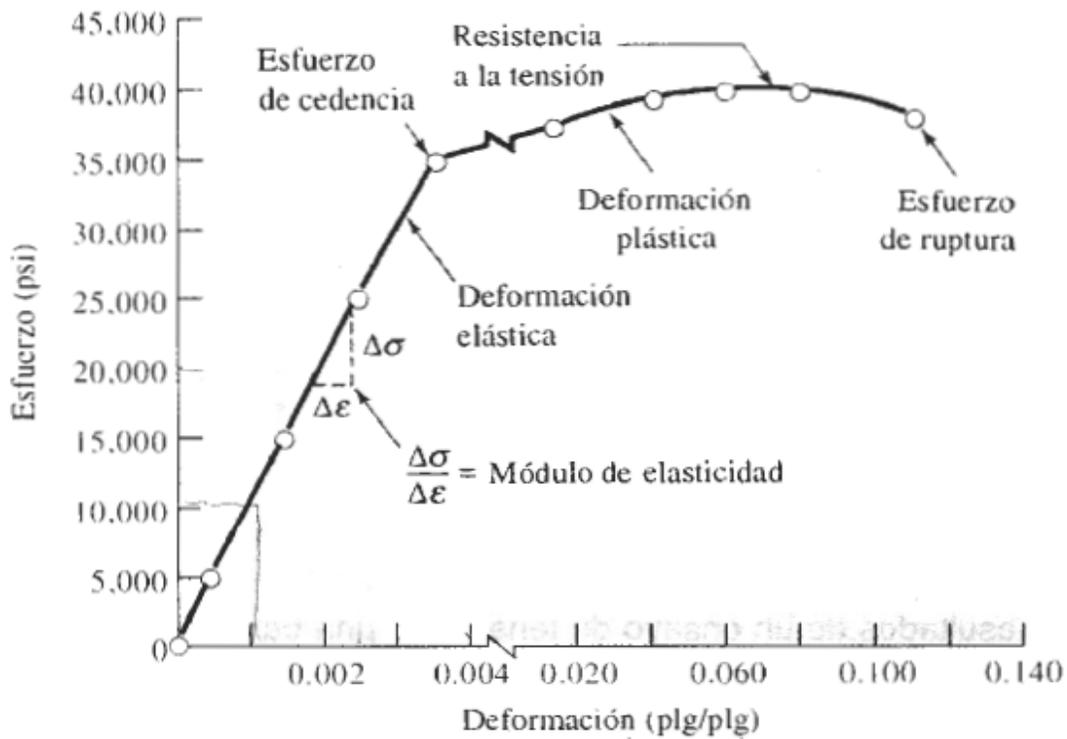


Figura 1.26 Curva esfuerzo-deformación correspondiente a una aleación de aluminio [32].

Se utilizan muchas unidades distintas para reportar los resultados de un ensayo de tensión. Las unidades más comunes para el esfuerzo son  $lb/in^2$  (psi) y el megapascal (MPa). Dado que la deformación es adimensional no se requieren factores de conversión para cambiar de sistemas de unidades.

### 1.5.10.1 Propiedades obtenidas del ensayo de tensión

A partir de un ensayo de tensión se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material.

*Esfuerzo de cedencia.* Es el esfuerzo al cual la deformación plástica se hace importante. Este esfuerzo divide los comportamientos elástico y plástico del material. Si se desea diseñar un componente que no se deforme plásticamente, se debe seleccionar un material con un límite elástico elevado, o fabricar el componente de tamaño suficiente para que la fuerza aplicada produzca un esfuerzo que quede por debajo del esfuerzo de cedencia. A este esfuerzo también se le conoce como límite elástico.

En algunos materiales, el esfuerzo al cual el material cambia su comportamiento de elástico a plástico no se detecta fácilmente. En este caso, se determina un esfuerzo de cedencia convencional. Se traza una línea paralela a la porción inicial de la curva esfuerzo-deformación, pero desplazada a 0.002 in/in (0.2%) del origen. El esfuerzo de cedencia convencional de 0.2% es el esfuerzo al cual dicha línea interseca la curva esfuerzo-deformación.

*Resistencia a la tensión.* El esfuerzo obtenido de la fuerza más alta aplicada es la resistencia a la tensión, que es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación ingenieril. En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme. En cierto momento, una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta (figura 1.27). Esta región localmente deformada se conoce como *zona de estricción* o *encuellamiento*. Dado que el área de la sección transversal en este punto se hace más pequeña, se requiere una fuerza menor para continuar su deformación, y se reduce el esfuerzo ingenieril, calculado a partir del área original  $A_o$ . La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia este encuellamiento o estricción en materiales dúctiles.

*Propiedades elásticas.* El *módulo de elasticidad* o *módulo de Young*,  $E$ , es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Esta relación es la *ley de Hooke*:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 10}$$

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos (figura 1.28). Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio

indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto.

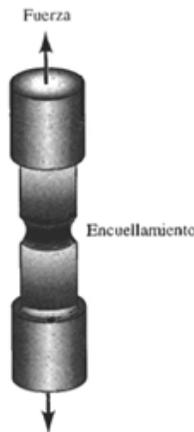


Figura 1.27 Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento [32].

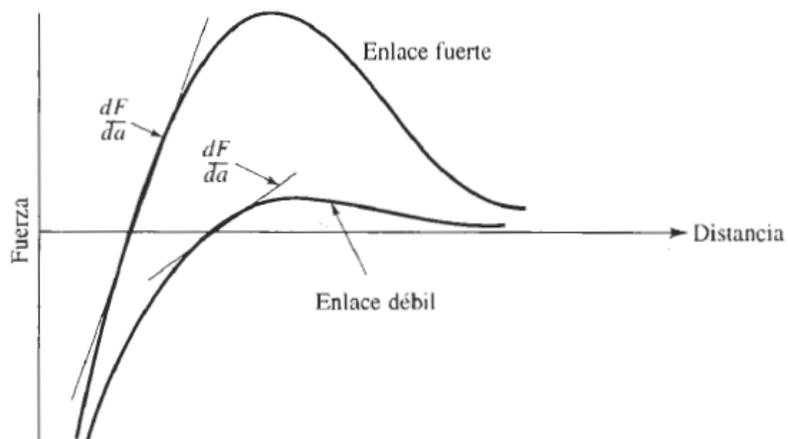


Figura 1.28 Curva fuerza-distancia correspondiente a dos materiales, mostrando la relación entre el enlace atómico y el módulo de elasticidad. Una pendiente  $dF/da$  abrupta corresponde a un módulo alto [32].

El módulo es una medida de la *rigidez* del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica.

El *módulo de resistencia* ( $E_r$ ), que es el área que aparece bajo la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación, es la energía elástica que un material absorbe o libera durante la aplicación y liberación de la carga aplicada, respectivamente. En el caso de un comportamiento elástico lineal:

$$E_r = \left(\frac{1}{2}\right) (\text{esfuerzo de cedencia})(\text{deformación a la cedencia}) \quad \text{Ecuación 11}$$

La capacidad de un resorte o de una pelota de golf para realizar satisfactoriamente su cometido, depende de un módulo de resistencia alto.

La *relación de Poisson*,  $\mu$  relaciona la deformación elástica longitudinal producida por un esfuerzo simple a la tensión o compresión, con la deformación lateral que ocurre simultáneamente:

$$\mu = \frac{-\varepsilon_{lateral}}{\varepsilon_{longitudinal}} \quad \text{Ecuación 12}$$

En general, la relación de Poisson es de aproximadamente 0.3.

*Ductilidad.* La ductilidad mide el grado de deformación que puede soportar un material sin romperse. Se puede medir la distancia entre las marcas calibradas en una probeta antes y después del ensayo. El *% de elongación* representa el porcentaje que la probeta se alarga plásticamente antes de la fractura:

$$\% \text{ de elongación} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde  $l_f$  es la distancia entre las marcas calibradas después de la ruptura del material.

Un segundo método para medir la ductilidad es calcular el cambio porcentual en el área de la sección transversal en el punto de fractura antes y después del ensayo. El *% de reducción en área* expresa el adelgazamiento sufrido por el material durante la prueba.

$$\% \text{ de reducción en área} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde  $A_f$  es el área de la sección transversal en la superficie de la fractura.

La ductilidad es importante tanto para los diseñadores como para los fabricantes. El diseñador de un componente preferirá un material que tenga por lo menos cierta ductilidad, de manera que si el esfuerzo aplicado resulta demasiado alto, el componente se deforme antes de romperse. Los fabricantes también prefieren un material dúctil, a fin de manufacturar formas complicadas sin que se rompa durante el proceso.

*Efecto de la temperatura.* Las propiedades a la tensión dependen de la temperatura (figura 1.29). El esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad disminuyen a temperaturas más altas, en tanto que, por lo general, la ductilidad se incrementa [32].

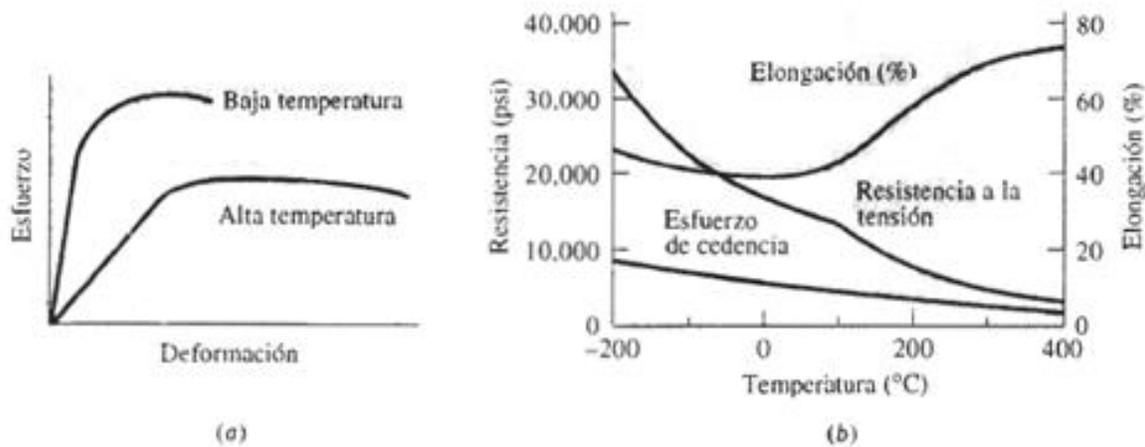


Figura 1.29 Efecto de la temperatura a) en la curva esfuerzo deformación y b) sobre las propiedades a tensión de una aleación de aluminio [32].

### 1.5.11 Ensayo de impacto

Cuando se somete un material a un golpe súbito e intenso, en el cual la velocidad de aplicación del esfuerzo es extremadamente grande, el material puede tener un comportamiento más frágil comparado con el que se observa en el ensayo de tensión. El *ensayo de impacto* a menudo se utiliza para evaluar la fragilidad de un material bajo estas condiciones. Se han diseñado muchos

procedimientos, incluyendo el ensayo *Charpy* y el ensayo *Izod* (figura 1.30). Este último generalmente se utiliza para materiales no metálicos. La probeta puede o no tener la muesca; la que tiene muesca en V mide mejor la resistencia del material a la propagación de grietas.

Durante el ensayo, un péndulo pesado, que inicia su movimiento desde una altura  $h_0$ , describe un arco y posteriormente golpea y rompe la probeta; llega a una altura final  $h_f$  menor. Si se conocen las alturas inicial y final del péndulo se puede calcular la diferencia en su energía potencial. Esta diferencia es la *energía de impacto* absorbida durante la falla o ruptura de la probeta. Los resultados del ensayo Izod se expresan en lb pie/plg o J/m. La capacidad de un material para resistir cargas a menudo se conoce como *tenacidad* del material [32].

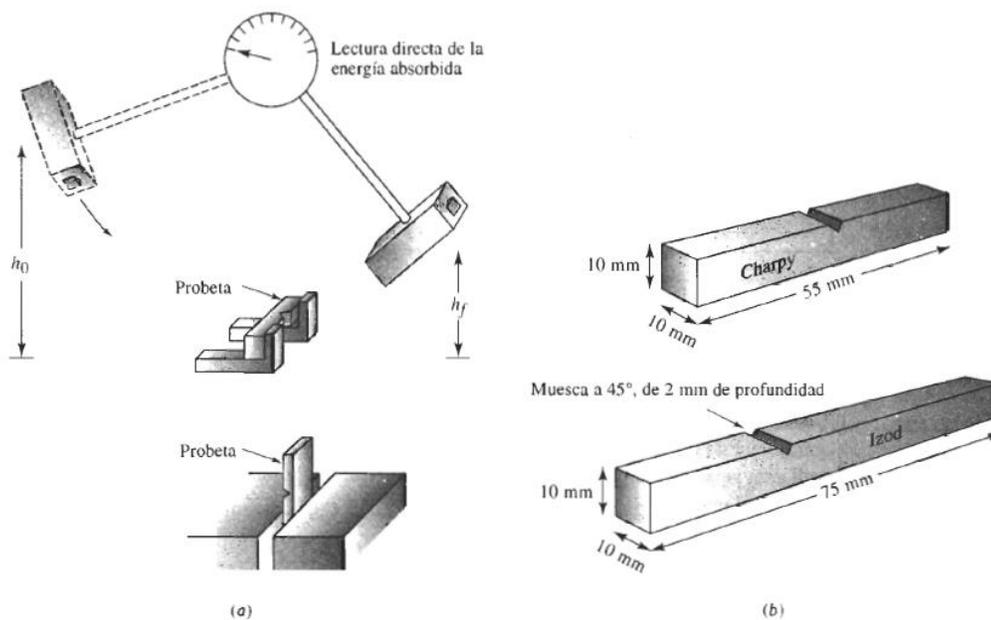


Figura 1.30 El ensayo de impacto a) los ensayos Charpy e Izod, y b) dimensiones de las probetas típicas [32].

### 1.5.11.1 Propiedades obtenidas a partir del ensayo de impacto

Los resultados de una serie de pruebas de impacto efectuadas a un polímero a diferentes temperaturas aparecen en la figura 1.31.

*Temperatura de transición.* Es la temperatura a la cual un material cambia de un comportamiento dúctil a un comportamiento frágil. Esta temperatura puede definirse como la

energía promedio entre las regiones dúctil y frágil, a una energía absorbida específica, o al tener ciertas características en la fractura. Un material sujeto a cargas de impacto durante las condiciones de servicio deberá tener una temperatura de transición por debajo de la temperatura de operación determinada por el ambiente que rodea al material. Sin embargo, hay que hacer notar que no todos los materiales tienen una temperatura de transición bien definida [32].

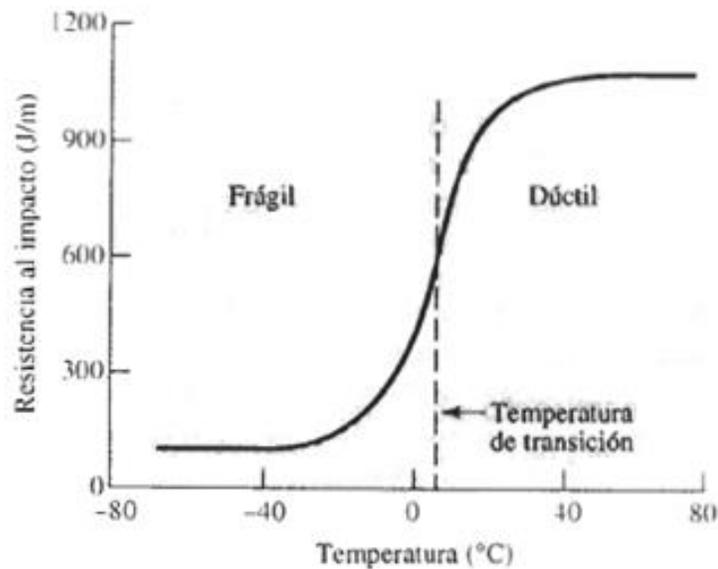


Figura 1.31 Resultado de una serie de ensayos de impacto Izod para un polímero termoplástico de nylon super tenaz [32].

*Sensibilidad a las muescas.* Las muescas causadas por un maquinado, fabricación o diseño defectuoso son concentradoras de esfuerzos y reducen la tenacidad de los materiales. La sensibilidad a las muescas de un material puede evaluarse comparando las energías absorbidas por probetas con y sin muescas. Las energías absorbidas son mucho menor en probetas con muesca si dicho material es sensible a estas.

*Relación con el diagrama esfuerzo-deformación.* La energía necesaria para romper un material está relacionada con el área bajo la curva esfuerzo real-deformación real. Aquellos materiales con resistencia y ductilidad altas tienen buena tenacidad. Los materiales cerámicos y muchos compuestos, por otra parte, poseen poca tenacidad, a pesar de su alta resistencia, ya que virtualmente no tienen ductilidad [32].

## 2. Metodología

En este capítulo se describen los reactivos utilizados para la obtención del óxido de grafeno y el material funcionalizado. Enseguida se muestra el diseño de experimentos. Posteriormente se describe la metodología de síntesis y preparación de los materiales compuestos por medio de extrusión. Por último se describen las condiciones a las cuales fueron realizadas las caracterizaciones de los materiales.

### 2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis y funcionalización del óxido de grafeno fueron:

- Grafito marca Sigma-Aldrich
- Ácido sulfúrico al 98% - 99% RA marca Fermont
- Permanganato de potasio ACS marca Fermont
- Peróxido de hidrogeno al 30% purificado marca Fermont
- Agua desionizada
- (3-aminopropil)trimetoxisilano al 97% marca Sigma-Aldrich
- Alcohol etílico desnaturalizado 40B marca J. T. Baker
- Hidrocloruro de 1-(3-(Dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida con pureza de 99% marca Sigma Aldrich
- Dimetilamina (solución acuosa al 40%) marca Merck
- Ácido clorhídrico al 36.9% de pureza marca Fermont
- Hidróxido de sodio marca Merck

El nylon 6,6 utilizado fue proporcionado por la compañía BASF Mexicana S.A. de C.V. marca Ultramid A3K UNQ601 Polyamide PA66. Las propiedades físicas y químicas del nylon 6,6 proporcionadas por el proveedor se muestran en la tabla 2.1 [33].

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del nylon 6,6.

Propiedad	Característica / valor
Estado físico	Gránulos
Olor	Inodoro
Color	Variado, según la coloración
Valor pH	No aplicable
Temperatura de fusión	Aprox. 260 °C
Densidad	1.10 – 1.20 g / cm <sup>3</sup> (20 °C) (en ISO 1183-1)
Descomposición térmica	> 320 °C (TGA)
Solubilidad en agua	Insoluble

Algunas propiedades mecánicas y térmicas se pueden apreciar en la tabla 2.2 [34].

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas y térmicas del nylon 6,6.

Propiedad	Método de prueba	Unidades	Valores
Propiedades mecánicas			seco/acond.
Módulo tensil	ISO 527-1/-2	MPa	3100/1100
Resistencia tensil, 50 mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	85/50
Elongación al quiebre, 50 mm/min	ISO 527-1/-2	%	30/ >50
Resistencia al impacto Charpy con muesca (23 °C)	ISO 179/1eA	KJ/m <sup>2</sup>	5/20
Resistencia al impacto Izod con muesca (23 °C)	ISO 180/A	KJ/m <sup>2</sup>	5.5/N
Propiedades térmicas			
Temperatura máxima de servicio (operación de ciclo corto)	-	°C	200
Coefficiente de expansión térmica lineal, longitudinal (23-80 °C)	ISO 11359-1/-2	E-6/K	70-100
Conductividad térmica	DIN 52612-1	W/(m K)	0.33
Capacidad calorífica específica	-	J/(Kg K)	1700

## 2.2 Diseño de experimentos

Se alimentaron al extrusor 200 gramos de material mezclado, teniendo como matriz polimérica al nylon 6,6 y como materiales de relleno el óxido de grafeno, óxido de grafeno funcionalizado con el agente silano y óxido de grafeno funcionalizado con la carbodiimida.

Se utilizaron concentraciones de 0.3, 0.6 y 0.9 % peso de nanorelleno. Se ha reportado que bajas concentraciones de materiales nanométrico usados como aditivos favorecen la dispersión en la matriz polimérica [1,2]. La nomenclatura empleada para las diferentes muestras utilizadas en este trabajo se presenta en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Nomenclatura de las muestras.

No.	Muestra	Descripción
1	PA66	Nylon 6,6
2	PA/GO03	Nylon 6,6 con óxido de grafeno al 0.3 % peso
3	PA/GO06	Nylon 6,6 con óxido de grafeno al 0.6 % peso
4	PA/GO09	Nylon 6,6 con óxido de grafeno al 0.9 % peso
5	PA/GOAPTS03	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con APTS al 0.3 % peso
6	PA/GOAPTS06	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con APTS al 0.6 % peso
7	PA/GOAPTS09	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con APTS al 0.9 % peso
8	PA/GOEDAC03	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con EDAC al 0.3 % peso
9	PA/GOEDAC06	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con EDAC al 0.6 % peso
10	PA/GOEDAC09	Nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con EDAC al 0.9 % peso

## 2.3 Procedimiento

### 2.3.1 Síntesis de óxido de grafeno

El óxido de grafeno se sintetizó a partir de grafito empleando el método de Hummers modificado [35]. Se colocaron 130 ml de ácido sulfúrico y 5 g de grafito en un matraz con agitación en baño de hielo. Posteriormente se añadieron 15 g de permanganato de potasio. Se dejó reaccionar el sistema durante 2 h con agitación a 0 °C. Se cambió el sistema de reacción a un baño de aceite a 35 °C y se dejó reaccionar por 2 h más con agitación. Al término de ese tiempo, se agregaron lentamente 230 ml de agua desionizada (DI) a la solución y se calentó el sistema hasta 90 °C manteniendo esta temperatura durante 15 min. Se adicionaron 400 ml de agua DI y después se agregaron lentamente 25 ml de peróxido de hidrógeno al 30%. Se dejó enfriar el sistema durante toda la noche. Se realizaron lavados con agua DI hasta obtener un pH neutro, utilizando una centrifuga a 4000 rpm durante 10 min. Se secó el óxido de grafito en una estufa a 70°C y una vez seco se trituro usando mortero hasta obtener polvo fino para su posterior almacenamiento. Hasta este paso el material obtenido es el óxido de grafito. Para poder separar las láminas se procedió a exfoliar usando un baño de ultrasonido marca Crest Ultrasonics a una frecuencia de 40 kHz. Se prepararon soluciones acuosas de 1 mg de óxido de grafito en 1 ml de agua DI. Se colocaron en ultrasonido por 3 h. El material obtenido (óxido de grafeno) se secó en la estufa a 70 °C. Nuevamente se trituro el material y se almacenó en forma de polvo en viales. En la figura 2.1 se observa la reacción de obtención del óxido de grafeno mientras que en la figura 2.2 se aprecia el equipo utilizado durante la síntesis.

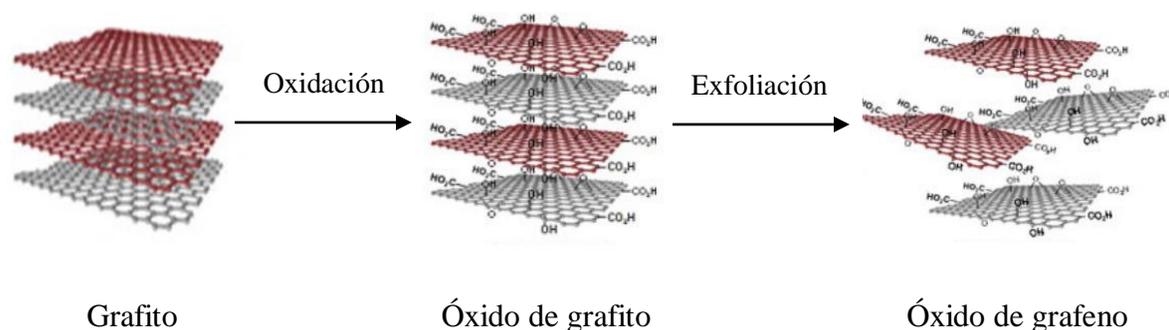


Figura 2.1 Esquema de la síntesis del óxido de grafeno [36].

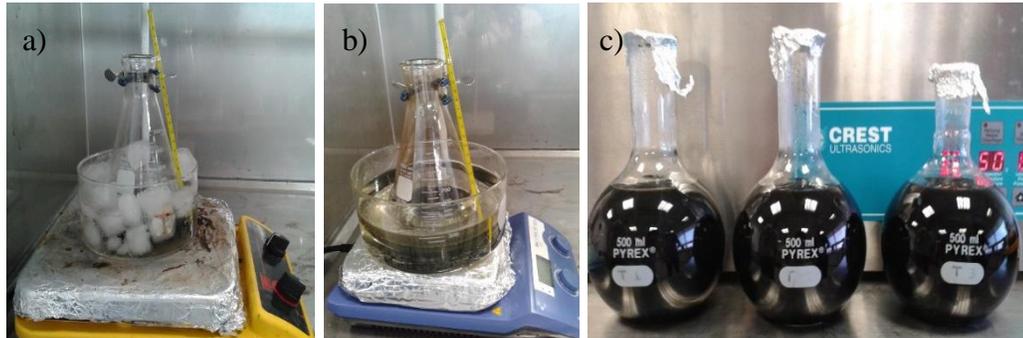


Figura 2.2 Preparación del óxido de grafeno a) y b) síntesis a baja y alta temperatura, c) exfoliación del óxido de grafeno.

### 2.3.2 Funcionalización del óxido de grafeno

La funcionalización se realizó mediante dos procedimientos empleando dos reactivos diferentes: un agente silano y una carbodiimida. Lo anterior se realizó con el fin de hacer más compatible el material de relleno con la matriz polimérica, al proporcionarles grupos amino y amida, respectivamente, grupos presentes en el nylon 6,6.

#### 2.3.2.1 Funcionalización con agente silano

La reacción se llevó a cabo siguiendo la metodología de Li y col. [37]. Se dispersaron 2 g de agente silano (3-aminopropil) trimetoxisilano (APTS) en 500 ml de una mezcla agua/etanol (25:75 vol). Se agregaron 200 mg de GO a la solución agua/etanol y se dejó en ultrasonido por 1 h. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C durante 4 h en reflujo. Terminada la reacción, se procedió a recuperar el producto sólido lavando tres veces con la misma mezcla agua/etanol removiendo el reactivo que no reaccionó. Por último, se secó el material en estufa a 60 °C [37]. La reacción química involucrada en esta funcionalización se observa en la figura 2.3, en la que se aprecia que la cadena hidrocarbonada que contiene el grupo amino se incorpora a la superficie del óxido de grafeno, ocupando el lugar de los grupos hidroxilo.

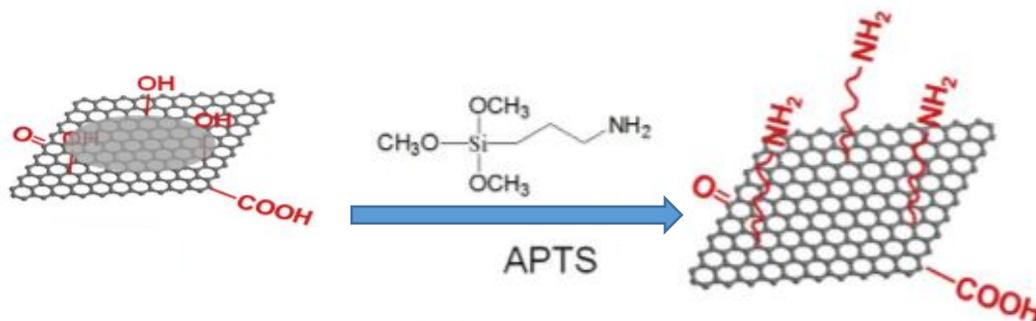


Figura 2.3 Funcionalización del óxido de grafeno con agente silano [37].

### 2.3.2.2 Funcionalización con la carbodiimida

Esta reacción es similar a la anterior, pues también se dejó en reflujo a una temperatura determinada. Se empleó la metodología usada por Navarro y col. [38]. Se puso en reflujo una solución 1:1 molar de GO con 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida (EDAC) en exceso de dimetilamina. Previamente se calentó la dimetilamina a 60°C. Se mantuvo el sistema de reacción a 80°C con agitación durante 6 horas. Posteriormente, se filtró y lavó el nanomaterial hasta obtener un pH neutro para ponerlo a secar a 60°C durante la noche [37]. Antes de realizar la funcionalización, se llevó a cabo la titulación de sitios ácidos en el óxido de grafeno para determinar la cantidad de carbodiimida a usar en la reacción. Para esto, se llevó a cabo una titulación ácido base empleando una solución acuosa de ácido clorhídrico. La técnica consistió en agregar 0.08 g de óxido de grafeno en una solución de 25 ml de hidróxido de sodio 0.04 N. La solución se mantuvo en agitación durante 48 horas con el objetivo de que los sitios carboxílicos se equilibraran (neutralizaran) con la base. Una vez neutralizado el material, se tituló la solución con ácido clorhídrico 0.04 N para poder determinar el hidróxido de sodio en exceso así como los grupos carboxílicos en la superficie del óxido de grafeno [39]. La concentración de los sitios ácidos fue de 8.98 mmol/g de GO.

La reacción involucrada en esta funcionalización se observa en la figura 2.4. En la figura 2.5, se presenta el sistema de reflujo utilizado para ambas funcionalizaciones, así como el equipo de filtración al vacío empleado.

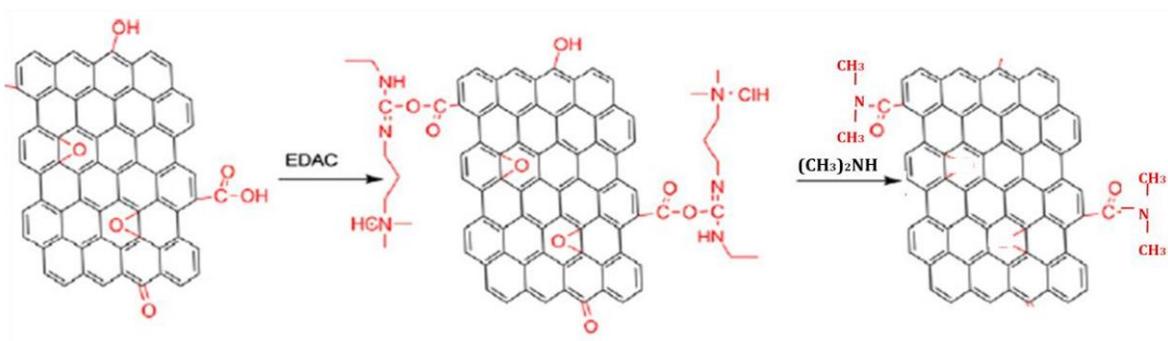


Figura 2.4 Funcionalización del GO con la carbodiimida [38].



Figura 2.5 a) Sistema de reflujo empleado en las funcionalizaciones y b) proceso de filtración.

### 2.3.3 Preparación del material compuesto

La obtención del material compuesto se llevó a cabo en dos etapas, en la primera se obtuvieron concentrados de las mezclas y una vez peletizados, se agregaron las concentraciones adecuadas de polímero para obtener los materiales deseados.

#### 2.3.3.1 Preparación de concentrados

La obtención de los masterbatches (MBs) se realizó empleando el extrusor doble husillo Xplore, el cual tiene una configuración vertical y se utilizó un arreglo contrarrotatorio de los tornillos.

El perfil de temperatura fue de 270 °C en las tres zonas de calentamiento con un tiempo de residencia de 5 min y una velocidad de los tornillos de 100 rpm. Las cantidades a alimentar al extrusor fueron de 49 g, 46.8 g y 28 g para las muestras de PA66/GO, PA66/GOAPTS y PA66/GOEDAC, respectivamente. En la tabla 2.4 se enlista la cantidad pesada de relleno y polímero así como la concentración obtenida en cada mezcla.

Tabla 2.4 Cantidades utilizadas en la preparación de concentrados.

Material	Relleno (g)	PA66 (g)	Concentración (%peso)
PA66/GO	7	42	14.3
PA66/GOAPTS	5.2	41.6	11.1
PA66/GOEDAC	4.2	23.8	15

### 2.3.3.2 Preparación de diluciones

La preparación del material compuesto se llevó a cabo mediante la técnica de mezclado en fundido. Primeramente se puso a secar el material a 70°C durante 72 h. Una vez seco, se pesaron las cantidades adecuadas de polímero y concentrados. Posteriormente se mezclaron durante 1 min en bolsas de plástico mediante agitación manual. Se procedió a alimentarlos al extrusor doble husillo Leistritz ZSE 18HP. Se utilizó un perfil de temperatura descendiente con ocho zonas de calentamiento, como se observa en la tabla 2.5, siguiendo la tendencia reportada por Pravin L. Shah (1994) [40]. La alimentación al extrusor fue de 200 g por cada muestra (ver tabla 2.6). La velocidad del tornillo fue de 100 rpm. Se utilizó un flujo de nitrógeno en la tolva de alimentación al extrusor para evitar la degradación del material.

Tabla 2.5 Perfil de temperatura de extrusión.

Zona	Temperatura (°C)	Zona	Temperatura (°C)
1	260	5	260
2	275	6	255
3	270	7	250
4	265	8	250

Tabla 2.6 Cantidad de material a alimentar a extrusor.

Concentración	GO		GOAPTS		GOEDAC	
	MB (g)	PA66 (g)	MB (g)	PA66 (g)	MB (g)	PA66 (g)
0.3	4.2	195.8	5.41	194.59	4	196
0.6	8.4	191.6	10.81	189.19	7.99	192.01
0.9	12.61	187.39	16.22	183.78	11.99	188.01

Se prepararon tres tipos diferentes de muestras, siendo la matriz el nylon 6,6 y como relleno se empleó óxido de grafeno, óxido de grafeno funcionalizado con agente silano y óxido de grafeno funcionalizado con la carbodiimida. Se utilizaron tres concentraciones: 0.3%, 0.6% y 0.9% peso de nanorelleno tomando como 100% al material compuesto (polímero más relleno). En la figura 2.6 se observa el equipo utilizado para el procesamiento del material.



Figura 2.6 a) Extrusor XPLORE utilizado para la preparación de concentrados y b) extrusor Leistritz empleado para la obtención del material compuesto.

Una vez obtenido el material extruido, se procedió a triturarlo empleando una licuadora de laboratorio. Debido a que el material resultante se encontraba muy duro, se utilizó nitrógeno líquido para suavizarlo y poder cortarlo.

### **2.3.4 Prensado de material compuesto**

Se prepararon muestras moldeadas para análisis dinámico mecánico (barras), reología y difracción de rayos X (discos), para pruebas de tensión (probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638) [41] y especímenes para pruebas de impacto (dimensión de las barras conforme a la norma ASTM D256) [42]. Se usaron dos prensas, la prensa Carver modelo 3912 en donde se prensó el material a 280°C, y la prensa Carver Spec usada para enfriamiento.

La secuencia utilizada fue la siguiente: se establece una temperatura de 280°C. Mientras se alcanza la temperatura, se coloca el material en el molde el cual se encuentra en medio de dos placas metálicas. Se abre la válvula del nitrógeno. Se introducen las placas dentro de la prensa (con el material a moldear adentro) y se precalientan durante cuatro min sin aplicar presión. Transcurrido ese tiempo, se presiona el material hasta 1 tonelada métrica y se mantiene así por un min. Después se incrementa la presión hasta 2 toneladas durante 30 s. Se libera la presión. Se presiona el material a 1, 2 y 3 toneladas métricas durante 20 s cada valor. Una vez que transcurrieron los 20 s a 3 toneladas, se incrementa la presión hasta 5 toneladas y se mantiene en ese estado durante 30 s. Por último se libera la presión lentamente hasta llegar a cero y se cierra la válvula de nitrógeno. Se transportan las placas metálicas a la prensa de enfriamiento previamente establecida a una temperatura de 55°C donde se presiona a 3 toneladas métricas y se mantiene durante 5 min. Se libera la presión y se retiran las placas. Se procede a despegar las muestras de los moldes. Se eligió esta secuencia de prensado debido a que se obtuvieron especímenes aceptables aplicando esta metodología. Cabe señalar que el nylon 6,6 es un material muy delicado, puesto que se degrada (cambia de color) si se calienta por largos periodos, además se forman burbujas de aire si no se presiona adecuadamente.

Dependiendo del análisis a realizar, fue necesario emplear hojas de teflón entre el molde y el material para evitar que se pegaran o rompieran los especímenes al momento de retirarlos. Para las muestras en forma de discos (análisis de reología y DRX) y de barras (para análisis DMA) fue necesario usar tres hojas de teflón, dos entre las placas metálicas y el molde y una entre la muestra y el molde. Para los especímenes para pruebas de tensión e impacto, solo fue necesario usar dos hojas de teflón, una entre cada placa metálica y el molde.

## **2.4 Técnicas de caracterización**

A continuación se describen las condiciones empleadas para la caracterización de los distintos materiales.

### **2.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

El equipo utilizado fue el espectrofotómetro FT-IR Nexus 470. Se utilizó el aditamento de Reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) con punta de diamante. Se realizaron 100 scans con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.4.2 Espectroscopía Raman**

Los análisis se llevaron a cabo empleando un microscopio confocal marca Horiba modelo Xplore con un láser de 532 nm, un tiempo de exposición de 10 segundos, tiempo de acumulación de 15 segundos y un rango de trabajo de 100 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.4.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

Se utilizó el equipo VG Escalab 3 MKII con una fuente de Mg  $K\alpha$ , una potencia de 300 W (15 kV y 20 mA) y una presión en la cámara de análisis de  $5.0 \times 10^{-9}$  Torr.

### **2.4.4 Difracción de rayos X**

Se empleó la técnica de difracción de rayos X de ángulo alto (WAXD) usando un difractómetro marca XPERT. El método empleado fue  $\theta$ - $2\theta$ . Se utilizó un voltaje de 50 kV y una corriente de 40 mA con un tiempo de paso de 0.5 s y una velocidad de escaneo de 0.02 °/s en un campo de barrido de 10 a 50° para las muestras en polvo y de 10 a 40° para los materiales compuestos (discos). Se empleó una radiación Cu  $K\alpha$  con una longitud de onda de 0.154 nm.

#### **2.4.5 Microscopía electrónica de barrido**

Se utilizó el microscopio marca Jeol JSM-7600FTE operado a 30 kV y se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones.

#### **2.4.6 Análisis termogravimétrico**

Las muestras fueron analizadas en el equipo Q500 TA Instruments. Las condiciones del análisis fueron calentamiento de 25°C a 600°C con una rampa de 10°C/min., en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 40 ml/min. Los nanocompuestos pesaron alrededor de 12 mg.

#### **2.4.7 Análisis mecánico dinámico**

Se utilizó un equipo de la marca TA Instruments modelo 2980. Las condiciones de operación fueron: temperatura inicial de -70°C, calentamiento de -70°C a 230°C con una rampa de 3°C/min. Se utilizó la mordaza tipo dual cantilever.

#### **2.4.8 Calorimetría diferencial de barrido**

Los análisis se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Q200 TA Instruments. La cantidad de muestra analizada fue alrededor de 7 mg. Las condiciones de operación fueron: calentamiento de 25°C a 300°C con una rampa de 10°C/min, isotérmico durante 3 minutos, enfriamiento de 300°C a 25°C con una rampa de 10°C/min, calentamiento de 25°C a 300°C con rampa de 10°C/min.

#### **2.4.9 Reología**

Se utilizó el reómetro Anton Paar modelo Physica MCR 301 con la configuración de platos paralelos. La secuencia empleada fue precalentamiento de la muestra a 275°C por 3 minutos y el análisis se llevó a cabo a 260 °C y un gap (distancia entre los platos) de 1 mm en presencia de nitrógeno gaseoso.

#### **2.4.10 Ensayo de tensión**

Los ensayos se realizaron utilizando el equipo Instron 3365 con una velocidad de 2 mm/min. Los especímenes empleados fueron las probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638 [41]. Se utilizaron entre 8 y 12 muestras para cada tipo de material analizado.

#### **2.4.11 Ensayo de impacto**

Los especímenes de prueba se prepararon de acuerdo a la norma ASTM D256 [42]. Al menos 5 especímenes de cada muestra fueron probados. El equipo utilizado para realizar la muesca en cada muestra fue la maquina Impactkut y para medir la energía de impacto se empleó el equipo para pruebas de impacto Izod Ceast G-833A. Se utilizó una carga de 1 J.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Resultados para los nanomateriales

##### 3.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Mediante esta técnica se pudieron determinar los grupos funcionales presentes en los nanomateriales grafénicos. Se observó la presencia de grupos oxigenados en la estructura del óxido de grafeno y además, para los materiales funcionalizados, se presentaron señales con grupos conteniendo nitrógeno. En la figura 3.1 se observan los espectros correspondientes a los tres nanomateriales utilizados.

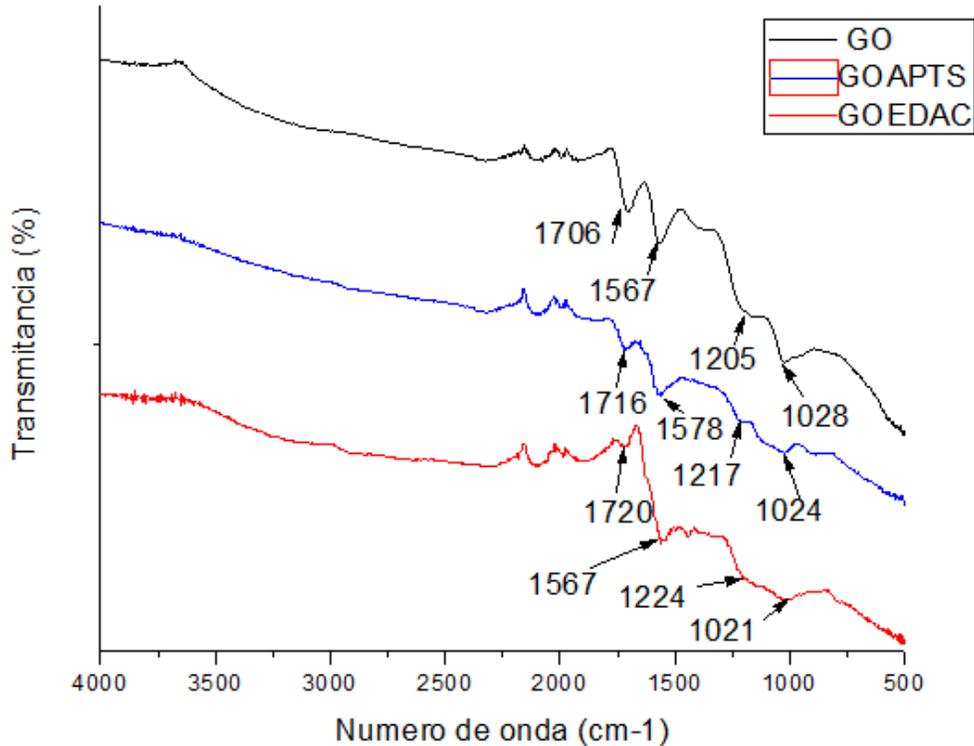


Figura 3.1 Espectro FTIR de los nanomateriales.

Para el óxido de grafeno los picos en 1706 y 1567  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos del grupo carbonilo C=O y estiramientos C=C característico del anillo aromático, respectivamente. En 1205 y 1028  $\text{cm}^{-1}$  se observan las señales correspondientes a estiramientos de tensión y flexión del grupo epoxi [24].

Para el material funcionalizado con agente silano (GOAPTS), la aparición de un pico alrededor de  $1578\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la presencia del enlace C-N [43]. Este material también presenta los grupos carbonilo en  $1716\text{ cm}^{-1}$  y los estiramientos del grupo epoxi en  $1217$  y  $1024\text{ cm}^{-1}$ , siendo los tres picos de menor intensidad respecto al GO. Lo anterior indica una disminución de los grupos oxigenados.

Un espectro similar al GOAPTS se obtuvo para el óxido de grafeno funcionalizado con la carbodiimida (GOEDAC), con la aparición del enlace C-N en  $1567\text{ cm}^{-1}$  [43]. Nuevamente, las señales de los grupos carbonilo y epoxi se presentaron con menor intensidad en comparación con el óxido de grafeno, apareciendo a números de onda de  $1720\text{ cm}^{-1}$  para el enlace C=O y a  $1224$  y  $1021\text{ cm}^{-1}$  para los estiramientos del grupo epoxi.

Se observa una banda ancha entre  $2300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  para el óxido de grafeno, correspondiente a los grupos OH. Esta banda también se presenta pero con menor intensidad para los materiales funcionalizados.

### 3.1.2 Espectroscopía Raman

Los materiales gráfenicos exhiben un espectro Raman relativamente simple con tres bandas de vibración características designadas como la banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ), la banda D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda 2D ( $\sim 2670\text{ cm}^{-1}$ ). Analizando la intensidad, forma y posición del pico, se obtiene información de la estructura del grafeno como el espesor de las láminas. Además, el número de láminas se puede determinar de la relación de la intensidad del pico de la banda 2D respecto a la banda G, así como la posición y forma de estos picos [44].

Las principales bandas características Raman del grafeno y grafito son las bandas G y la banda 2D. La banda G se origina de las vibraciones en el plano de los átomos de carbono  $sp^2$  y es un modo fonónico doblemente degenerado (simetría  $E_{2g}$ ) en el centro de la zona Brillouin. Por otro lado, la banda 2D se origina del proceso Raman de resonancia doble de dos fonones. Esta banda es el sobretono de segundo orden de la banda D [45].

Los espectros obtenidos de los nanomateriales de grafeno se observan en la figura 3.2. Para el óxido de grafeno, la banda D se presentó a  $1347\text{ cm}^{-1}$  mientras que la banda G apareció a  $1579\text{ cm}^{-1}$ . La relación de la intensidad de estas dos bandas ( $I_D/I_G$ ) fue de 1.03. Este resultado está

muy cercano al obtenido por Zuoqiang y col. (2013) [35]. Por otro lado, para el GOAPTS y GOEDAC, las bandas D y G aparecieron a 1344 y 1579  $\text{cm}^{-1}$  para ambos casos. Los valores de la relación ( $I_D/I_G$ ) para GOAPTS y GOEDAC fueron 1.14 y 1.10, respectivamente. En los tres casos, la banda D se presentó con mayor intensidad respecto a la banda G, como consecuencia de la hibridación de carbonos  $\text{sp}^3$  y aparición de defectos. La tabla 3.1 muestra los valores de número de onda a los que aparecieron las señales, así como la relación  $I_D/I_G$ . Un valor más grande en la relación  $I_D/I_G$  ha sido atribuido a la formación de más carbono  $\text{sp}^3$  durante la funcionalización y a un decremento en el tamaño promedio de los dominios  $\text{sp}^2$  [38].

Tabla 3.1 Posición de bandas características del grafeno y relación  $I_D/I_G$ .

Muestra	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Relación $I_D/I_G$
	Banda D	Banda G	
GO	1347	1579	1.032
GOAPTS	1344.12	1578.85	1.138
GOEDAC	1344.12	1578.85	1.101

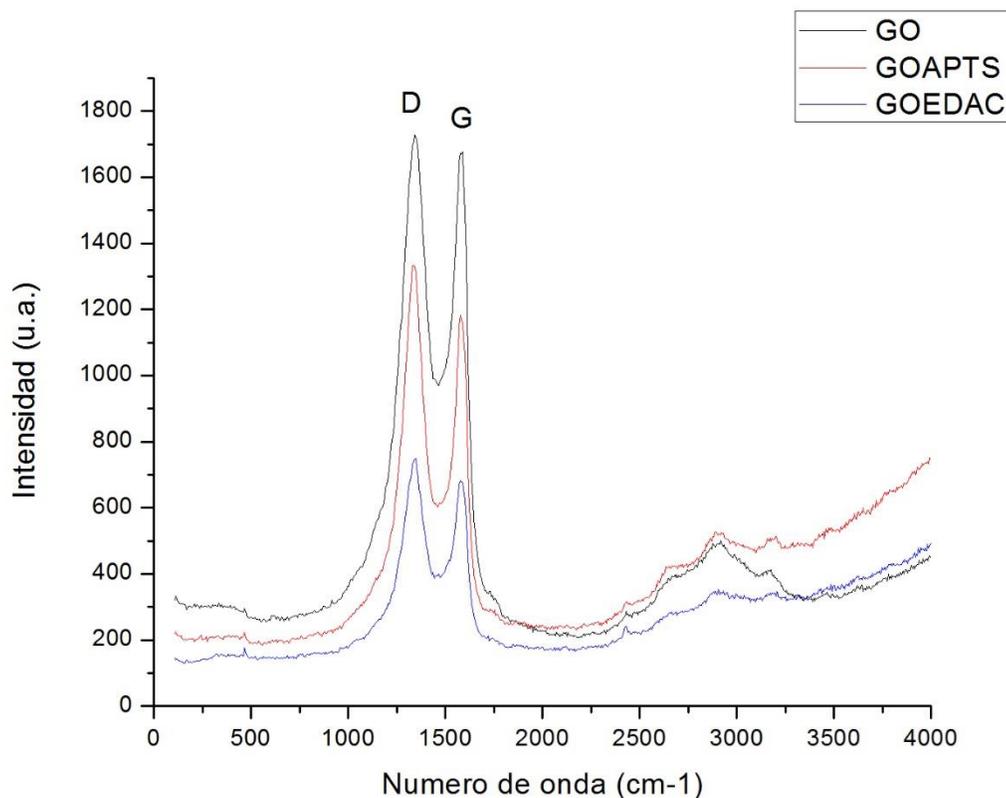


Figura 3.2 Espectro Raman de los materiales grafénicos.

### 3.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se utilizó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para explorar la estructura química de los nanomateriales de carbono en polvo. En la tabla 3.2 se muestra la identificación y cuantificación de los elementos presentes en los análisis XPS mientras que en la tabla 3.3 se muestran el contenido detallado de C1s, O1s y N1s.

Tabla 3.2 Identificación y cuantificación de elementos.

Nombre	BE (eV)	At. %		
		GO	GOEDAC	GOAPTS
C1s	285.0	74.4	79.8	59.8
O1s	532.1	25.6	11.9	25.4
N1s	399.9	-	7.7	8.0
Si2p	102.3	-	-	6.6
Cl2p	197.9	-	-	0.2
F1s	688.9	-	0.5	-
Zn2p3	1025.1	-	0.2	-

Tabla 3.3 Contenido atómico C, O y N en los nanomateriales.

Nombre	BE (eV)	Identificación	At. %		
			GO	GOEDAC	GOAPTS
C1s	284.2	Si-C			5.9
	284.6	C=C (enlaces sp <sup>2</sup> , extensivamente deslocalizados)	48.0	41.5	19.7
	285.4	C en piridona			22.3
	285.8			24.4	
	286.8	C-O, C-O-C	18.3	4.5	9.4
	287.9	N-C=O en piridona		5.4	3.5
	288.8	O-C=O	5.1		
	289.1			3.1	1.6
	290.8	$\pi$ - $\pi^*$ de C=C	1.0		
N1s	398.8	Piridona			2.4
	400.00	N-C=O en piridona		6.0	2.8
	401.8	Piridinio o N protonado			1.3
	402.2			0.6	
O1s	530.8	O=C-N en piridona			3.5
	531.0			7.2	
	531.6	O-C=O	9.2		
	531.9	Si-O			14.4
	532.7	C-O	18.4		7.9
	532.9			5.0	

Los espectros C1s y O1s del óxido de grafeno se presentan en la figura 3.3. El espectro C1s claramente indica una considerable oxidación con tres componentes correspondientes al grafito: C (C=C) con una energía de enlace de 284.6 eV, los grupos epoxi (C-O, C-O-C) en 286.8 eV y los grupos carboxílicos (O-C=O) en 288.8 eV. Estos resultados son similares a los reportados por Zheng Li y col. (2013) [37], aunque ellos también reportaron la presencia de grupos hidroxilo (C-OH) en 286.5 eV. Por otro lado, el espectro O1s muestra el enlace O-C=O a 531.6 eV así como el enlace C-O a 532.7 eV. De acuerdo a la tabla 3.2, se obtuvieron materiales altamente oxidados, teniendo un porcentaje atómico de oxígeno de ~ 25% y un porcentaje de carbono de ~ 75%.

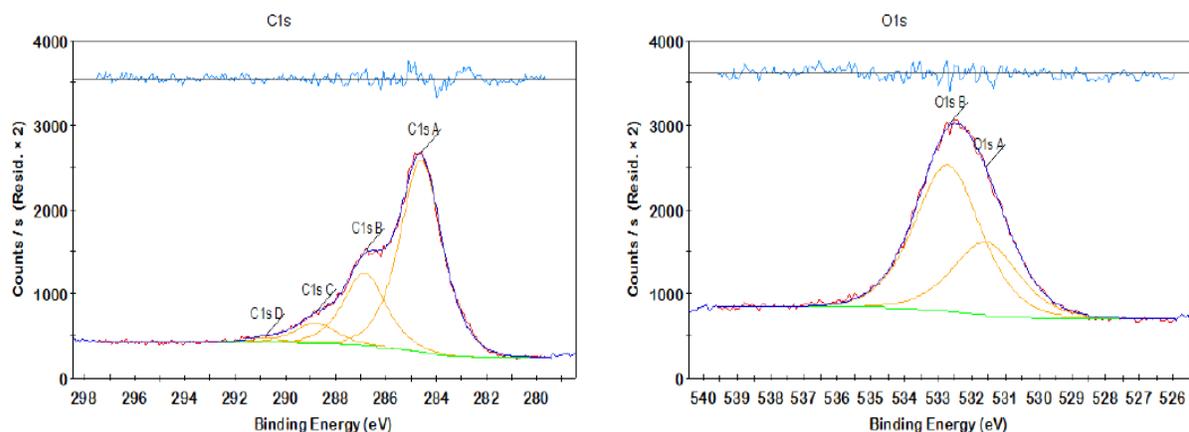


Figura 3.3. Perfiles XPS C1s (izquierda) y O1s (derecha) del óxido de grafeno.

Para el óxido de grafeno funcionalizado con la carbodiimida también se observa la presencia de los enlaces C=C a 284.6 eV (figura 3.4). El porcentaje atómico de este enlace es menor comparado con el obtenido en el GO, indicando que la funcionalización redujo el dominio de carbonos  $sp^2$ , es decir, disminuyeron los carbonos que forman el anillo aromático. Se observa una señal significativa de 24.4% atómico de C presente en piridonas a una energía de enlace de 285.8 eV. La aparición de este enlace sugiere que un átomo de nitrógeno ocupó el lugar de un carbono  $sp^2$  del anillo aromático. El contenido atómico de los grupos epoxi también disminuyó pasando de 18.3% en el GO a 4.5%, indicando que la funcionalización provocó la ruptura de estos enlaces. Están presentes también a 287.9 eV el enlace N-C=O presente en piridonas con

5.4% atómico y se observó una ligera disminución de los grupos carboxílicos en 289.1 eV respecto al GO.

Referente al espectro O1s, se observa nuevamente la presencia del enlace O=C-N (en piridonas) a 531 eV, así como C-O en 532.9 eV. Para el espectro N1s, se corrobora el enlace N-C=O característico de las piridona, con un 6% atómico. En términos generales, el contenido atómico para este material fue 79.8% C, 11.9% O y 7.7% N.

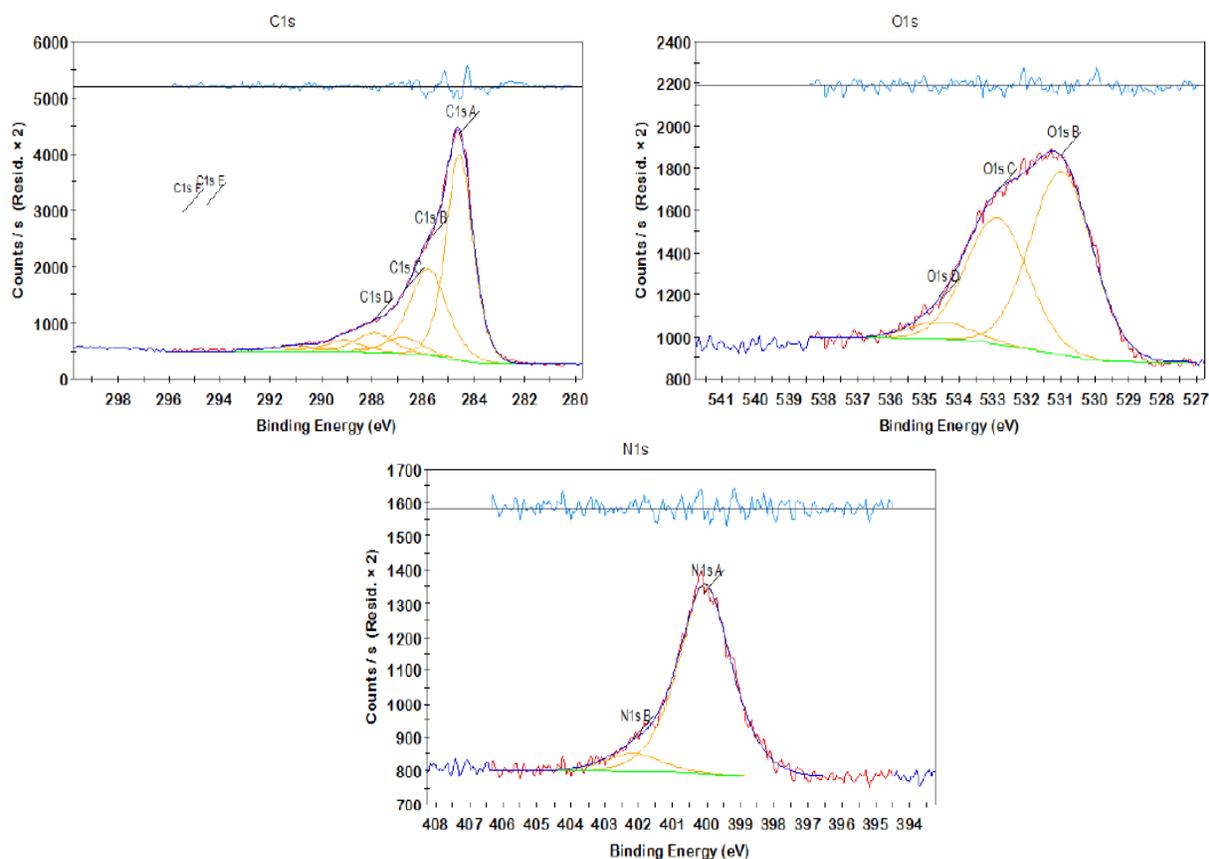


Figura 3.4. Perfiles XPS C1s (arriba izquierda), O1s (arriba derecha) y N1s (abajo) para el GOEDAC.

En el caso del GOAPTS (figura 3.5), se observa una considerable disminución del contenido atómico de C1s siendo este de ~ 60%, en comparación con el 75% que presenta el GO. En base al espectro C1s, apareció el enlace Si-C a 284.2 eV con un porcentaje de 5.9% debido a una remoción incompleta del agente silano. Se redujo en ~ 59% el contenido de los carbonos  $sp^2$  (C=C) respecto al material sin funcionalizar, sugiriendo nuevamente la eliminación de carbonos

del anillo de 6 átomos. Se obtuvo un 22.3% atómico de C en piridona, siendo ligeramente inferior al obtenido con el EDAC. El contenido de grupos epoxi (9.4% atómico) correspondiente a una energía de enlace de 286.8 eV disminuyó a la mitad del valor presentado por el GO y aumentó al doble en comparación con el EDAC. El enlace N-C=O presente en las piridonas apareció en 287.9 eV con un porcentaje atómico de 3.5% y el enlace característico de los grupos carboxílicos (O-C=O) presentó apenas un 1.6% atómico. El enlace N-C=O propio de las piridonas se corrobora con el espectro N1s con un 2.8% atómico, siendo la mitad del valor que el presentado por el EDAC en el mismo espectro. También apareció la señal de piridinio (o N protonado) a una energía de enlace de 401.8 eV con un 1.3% atómico. Por último, en el espectro O1s, se corrobora la presencia del enlace O=C-N en piridonas y aparecen dos señales más, una a 531.9 eV característica del enlace Si-O y la otra a 532.7 eV con un porcentaje atómico del enlace C-O de 7.9%, siendo este 57% menor del valor presentado por el GO.

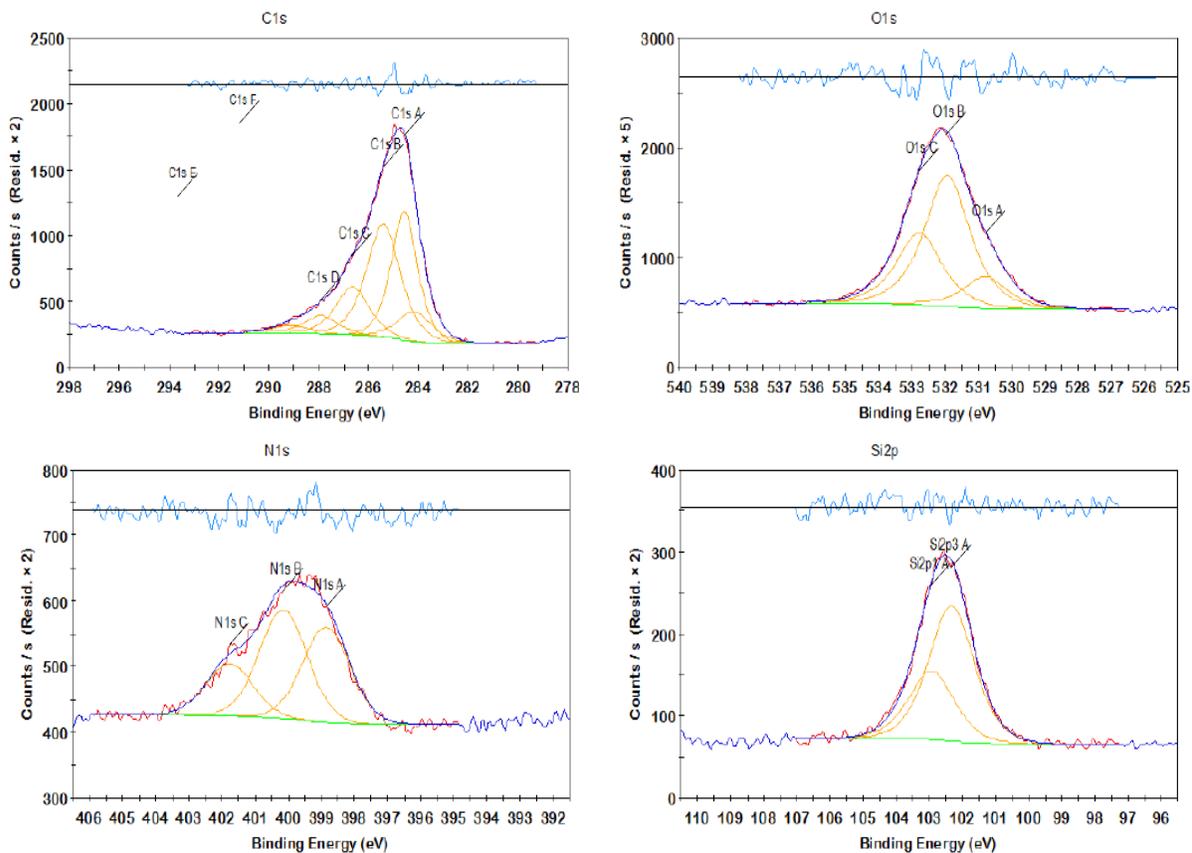


Figura 3.5 Perfiles XPS C1s (arriba izquierda), O1s (arriba derecha), N1s (abajo izquierda) y Si2p (abajo derecha) para el GOAPTS.

Es relevante destacar que tanto la piridona como el piridinio son compuestos aromáticos con un heteroátomo (nitrógeno) en la estructura del anillo aromático [46, 47]. Las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la figura 3.6.

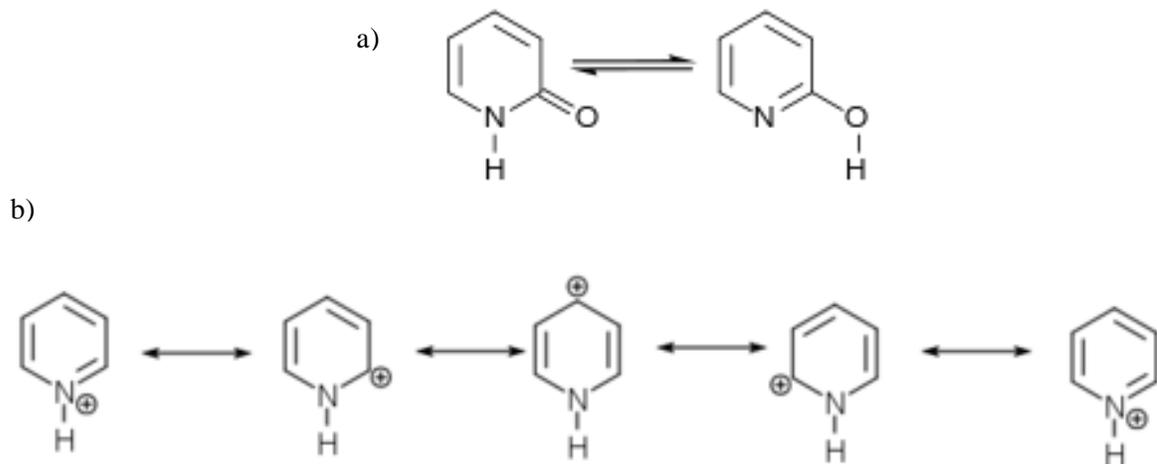


Figura 3.6 a) Estructura de la 2-Piridona, b) estructuras de resonancia del ion piridinio [46, 47].

De acuerdo a los resultados XPS las funcionalizaciones no ocurrieron directamente en los grupos carboxílicos en los bordes de la láminas del GO (tratamiento con la carbodiimida) ni en los grupos hidroxilo de la superficie del grafeno (tratamiento con agente silano), sino en el anillo de seis átomos, removiendo un carbono para incorporar el átomo de nitrógeno a la estructura. Se observó una disminución de los grupos epoxi, reduciéndose el porcentaje atómico en un 75 y 50% para el GOEDAC y GOAPTS, respectivamente. Se presentó también una ligera disminución de los grupos carboxílicos, de 5.1% atómico en el GO a 3.1 y 1.6% para el material con la carbodiimida y con el silano. Con el decremento en los grupos epoxi y carboxilo, la funcionalización química con átomos de nitrógeno se vio acompañada de una reducción del material, al disminuir la concentración de grupos oxigenados.

La remoción del átomo de carbono del anillo aromático pudo deberse a defectos presentes en la superficie de las láminas del óxido de grafeno (como la presencia de espacios vacíos y/o anillos de 5 o 7 átomos) y a los grupos funcionales oxigenados. Estructuras propuestas para óxido de grafeno con defectos y óxido de grafeno reducido y dopado con nitrógeno han sido presentadas por Xi y col. (2009) [48]. Ellos concluyeron que es posible remover átomos de carbono del

anillo para introducir átomos de nitrógeno. Como parte de su trabajo de investigación, estudiaron la composición química del óxido de grafeno al hacerlo reaccionar con amoníaco a diferentes temperaturas, desde 30 hasta 1100 °C y observaron que además del dopaje con nitrógeno hubo una reducción simultánea del material. Mediante resultados XPS determinaron que los átomos de nitrógeno se injertaron en el anillo aromático. Las estructuras propuestas para el GO quebrantado y el GO dopado con nitrógeno se presentan en la figura 3.7.

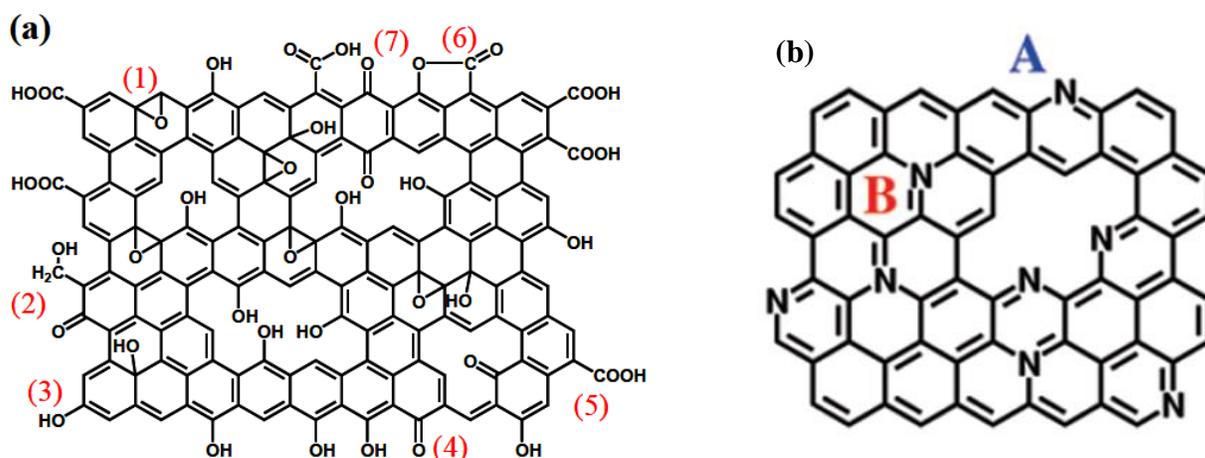


Figura 3.7. Estructuras propuestas por Xi y col. para a) óxido de grafeno quebrantado y b) óxido de grafeno dopado [48].

Para el GO, en donde hacen falta átomos de carbono en el plano, determinaron grupos funcionales como epoxi (1), hidroxilo (2), fenol (3), carbonilo (4), carboxilo (5), lactona (6) y quinona (7). Para el material dopado con nitrógeno, mediante XPS observaron la aparición de dos picos: el primero a ~ 398.3 eV (pico A de la figura 3.7) y el segundo a ~ 401.1 eV (pico B). La aparición del pico A lo atribuyeron al N presente en piridinas y el pico B a un nitrógeno cuaternario, el cual reemplazo a un átomo de carbono de las hojas de grafeno y se enlazo a 3 átomos de carbono. Xi y col. concluyeron que los grupos oxigenados en el GO fueron responsables para las reacciones con  $\text{NH}_3$  para formar los enlaces C-N y propiciar el dopaje con N en el grafeno [48].

Dai y col. (2013) [35] sintetizaron óxido de grafeno dopado con nitrógeno utilizando etilendiamina mediante procesamiento por microondas. Después de la funcionalización, los grupos funcionales oxigenados disminuyeron significativamente, presentándose una reducción del material. Reportaron una relación molar de N de 7.89%, indicando un dopaje perfecto de nitrógeno en grafeno. En otro estudio, Kim y col. (2013) [43], también obtuvieron una funcionalización y reducción simultánea de óxido de grafeno al emplear dos diferentes aminas: etilamina y etilendiamina. Ellos reportaron la aparición de dos picos atribuidos a la presencia de enlaces C-N en el GO reducido, a energías de enlace de 399.7 eV para el material tratado con la etilamina y a 397.3 eV para el tratado con la etilendiamina. Las intensidades de los grupos carboxil, hidroxil y epoxi disminuyeron considerablemente en ambos casos, al compararlas con el óxido de grafeno.

### 3.1.4 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado se determinó utilizando esta técnica. En la tabla 3.4 se presentan los parámetros obtenidos de los patrones de difracción.

Se utilizó la ecuación de Bragg [22] para determinar la distancia interplanar ( $d$ ) y mediante la ecuación de Scherrer [27] se calcularon el tamaño del cristal ( $L_c$ ) perpendicular al plano basal y el número de láminas del óxido de grafeno ( $n$ ). Se consideró el factor de forma  $K$  igual 0.9 y la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación empleada fue de 0.154 nm. Para el cálculo del ancho máximo del pico a la altura media ( $\beta$ ) se realizó un ajuste de las curvas Gaussiano mediante el uso del programa Origin 2017.

Tabla 3.4 Datos DRX de los nanomateriales.

Muestra	$2\theta$ (°)	$d$ (nm)	$\beta$ (°)	$L_c$ (nm)	$n$
GO	13.65	0.65	3.36363	2.43	4.75
GOAPTS	21.31	0.42	6.93527	1.23	3.95
GOEDAC	22.74	0.39	6.47141	1.33	4.40

El grafito posee un pico característico a un ángulo  $2\theta \sim 26^\circ$ , correspondiendo a la reflexión de Bragg (002). Este desaparece durante la transformación a óxido de grafito y un nuevo pico a un ángulo  $2\theta \sim 14^\circ$  aparece, correspondiendo a un espacio entre láminas de alrededor 0.7 nm. Si se sigue un tratamiento térmico o proceso de exfoliación, este nuevo pico desaparece mientras el material está siendo exfoliado en hojas individuales de óxido de grafeno [11]. El grafito también posee un pico  $\sim 43^\circ$  (100) [21, 27]. De forma general, se ha reportado que el número de láminas en el grafito expandido (EG) está entre 3 y 16 [21].

La figura 3.8 muestra los patrones de difracción para los tres materiales. Para el óxido de grafeno se observa claramente el pico a  $\sim 13.5^\circ$  correspondiente a la reflexión (002). En comparación con el pico del grafito, este se desplaza a ángulos menores como consecuencia del proceso de oxidación, el cual hace que las láminas del grafito se separen con la incorporación de los grupos oxigenados. Además, esta separación también está influenciada por la exfoliación del material. Sin embargo, se observa también un pico ancho y débil alrededor de los  $23^\circ$ , el cual se asocia con la estructura residual del grafito. Para este primer material analizado, se determinó una distancia interplanar de 0.65 nm y 4.75 láminas u hojas de óxido de grafeno.

Para el GOAPTS, el pico intenso (002) del GO se desvanece, y aparece un pico ancho y débil alrededor de los  $22^\circ$ . Durante la funcionalización con agente silano, ocurre un reapilamiento de las hojas de óxido de grafeno para dar paso a la intercalación de las moléculas de silano [37]. El corrimiento de este pico indica que las capas están desordenadas y su posición central se desplaza hacia la derecha [35]. Lo anterior conlleva a una reducción en la distancia interplanar, siendo ésta de 0.42 nm y obteniéndose un número de láminas  $n = 3.95$ .

En el caso del GOEDAC, también se observa un corrimiento de la reflexión (002) hacia la derecha, presentándose un pico ancho y bien definido alrededor de los  $23^\circ$ , lo que demuestra nuevamente que las láminas están fuera de orden. Con motivo de la funcionalización, se remueven algunos grupos que contienen oxígeno para que se lleve a cabo la introducción de átomos de nitrógeno, obteniéndose una distancia interplanar  $d = 0.39$  nm y un número láminas  $n = 4.40$ .

Para los tres materiales, se obtuvieron entre 4 y 5 láminas de óxido de grafeno, lo cual está dentro del rango reportado para estos nanomateriales.

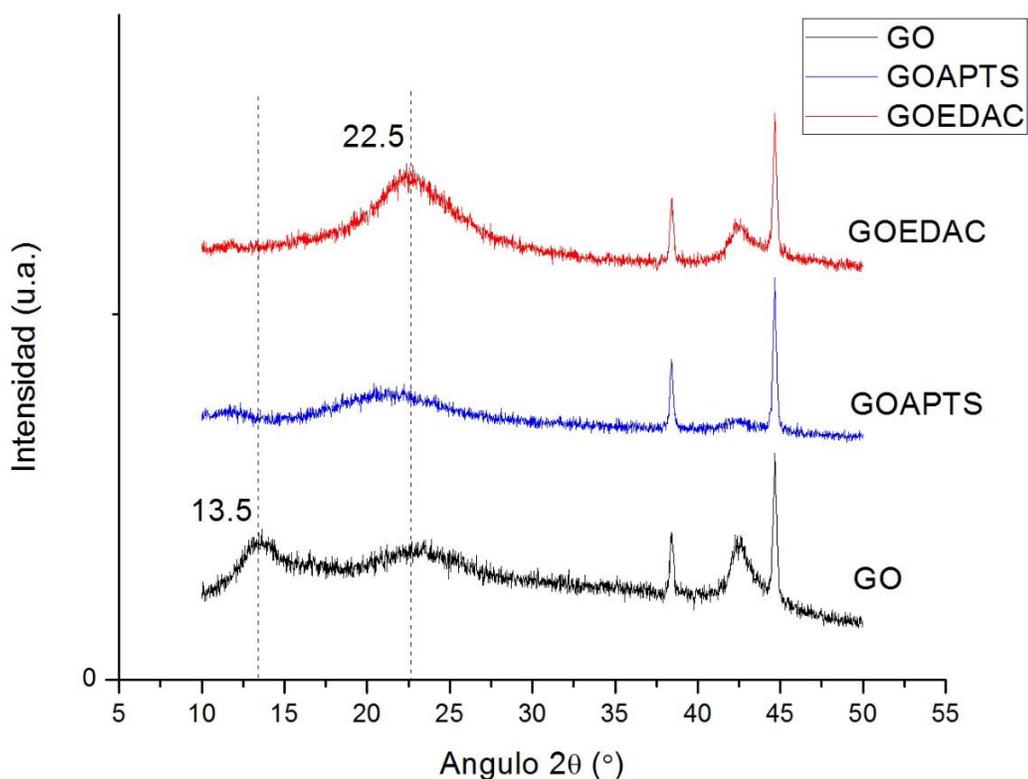


Figura 3.8 Patrones de difracción del GO, GOAPTS y GOEDAC.

## 3.2 Resultados para los materiales compuestos

### 3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas de los materiales PA/GO09 y PA/GOAPTS09 se muestran en la figura 3.9. Desafortunadamente no fue posible observar la dispersión del material de grafeno en la matriz polimérica debido a que no se obtuvieron buenas imágenes al emplear la técnica. Probablemente se debió a que no se encontraron las condiciones óptimas para el análisis. En las imágenes solamente se observan algunos puntos en tonalidad brillante, correspondiendo al óxido de grafeno y la matriz de nylon 6,6 se presenta en tono gris oscuro.

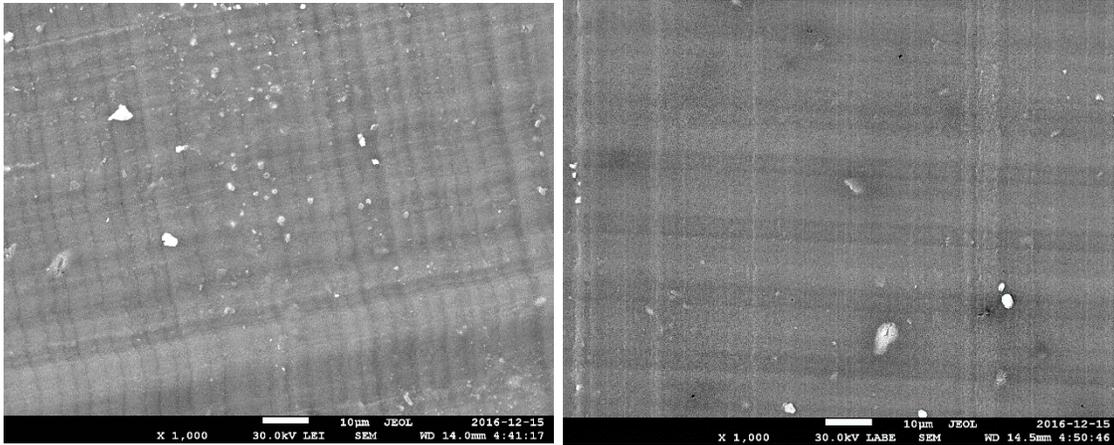


Figura 3.9 Micrográficas de las muestras PA/GO09 (izquierda) y PA/GOAPTS09 (derecha) con aumentos de 1000 x.

### 3.2.2 Difracción de rayos X

Mediante esta técnica se determinaron las fases cristalinas del nylon 6,6 en los nanocompuestos. También se determinó el índice de cristalinidad (CI) de las muestras y el tamaño del cristal ( $L_c$ ). En todos los casos, los picos característicos se presentaron alrededor de los  $20.5^\circ$  y  $23.5^\circ$ , en un ángulo  $2\theta$ , correspondientes a las fases cristalinas del nylon 6,6 [49]. A una temperatura de análisis de  $30^\circ\text{C}$ , las reflexiones más significativas del nylon 6,6 son las correspondientes a la fase  $\alpha$ , a  $20.50^\circ 2\theta$  ( $\alpha_1$ , (100), espaciado  $4.328 \text{ \AA}$ ) y  $23.28^\circ 2\theta$  ( $\alpha_2$ , (010/110),  $3.818 \text{ \AA}$ ). El pico  $\alpha_1$  corresponde a la distancia entre cadenas adyacentes de PA66 unidas por enlaces de puente de hidrógeno, mientras que el pico  $\alpha_2$  se atribuye a la distancia entre lamelas de polímero [50]. La estructura cristalina de la PA66 sufre cambios importantes con el aumento de la temperatura. A  $90\text{-}120^\circ\text{C}$  la estructura triclinica  $\alpha$  se reorganiza en el polimorfo pseudohexagonal  $\gamma$ . La reflexión correspondiente a la fase  $\gamma$  de la PA66 se define más si la temperatura sigue aumentando, lo que implica un aumento de la cristalinidad en el polímero [50].

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de índice de cristalinidad y tamaño del cristal de los materiales compuestos.

Tabla 3.4. Propiedades de cristalización obtenidas por DRX.

Muestra	CI	L <sub>(100)</sub> , nm	L <sub>(010/110)</sub> , nm
PA66	0.26	9.61	7.38
PA/GO03	0.27	9.29	7.14
PA/GO06	0.24	9.43	7.01
PA/GO09	0.26	9.38	7.02
PA/GOAPTS03	0.29	9.35	7.04
PA/GOAPTS06	0.26	9.60	7.33
PA/GOAPTS09	0.26	9.55	7.27
PA/GOEDAC03	0.26	9.53	6.82
PA/GOEDAC06	0.27	9.26	7.01
PA/GOEDAC09	0.25	9.38	7.03

Se utilizó la ecuación de Sherrer [27] para calcular el tamaño del cristal considerando un valor para el factor de forma  $K = 0.9$  y una longitud de onda del haz de difracción  $\lambda = 0.154$  nm. Los patrones de difracción fueron descompuestos con el software Origin 2017 empleando una aproximación Gaussiana para el análisis de los picos con el fin de calcular el índice de cristalinidad, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación [38]:

$$CI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde  $A_c$  es el área integrada bajo la curva de los picos cristalinos y  $A_a$  es el área integrada del halo amorfo.

De acuerdo a los resultados DRX, el índice de cristalinidad se incrementó para algunos materiales, mientras que en otros se mantuvo. El aumento en esta propiedad sugiere que hay un incremento en el número de cristalitos y/o un crecimiento del cristal durante el tratamiento [51]. Por otro lado se observa que el tamaño de los cristales es inferior en los materiales compuestos respecto al polímero puro. Este decremento se debe a un crecimiento del cristal restringido causado por la interacción entre el polímero y el óxido de grafeno y sus derivados, obteniéndose cristales con un grado de perfección menor comparado con los del nylon 6,6 [52].

Los índices de cristalinidad mostrados en la tabla 3.4 son menores a los obtenidos por DSC, como se verá más adelante. Esta diferencia se debe a que las muestras usadas en los análisis DRX se sometieron a un proceso de calentamiento adicional al utilizar el moldeo por compresión para obtener los discos, repercutiendo este tratamiento en los procesos de cristalización, mientras que para los análisis por calorimetría se utilizó el material procedente del extrusor.

En la figura 3.10 se aprecian las señales obtenidas para los materiales PA/GO. Se observa que para los materiales compuestos las señales aparecen con menor intensidad respecto al polímero puro. La obtención de valores más altos en el ancho máximo del pico a media altura ( $\beta$ ) y posiciones (ángulo  $2\theta$ ) más bajos (corrimiento hacia la izquierda), conllevan a un decremento en el tamaño del cristal de acuerdo con la ecuación de Sherrer.

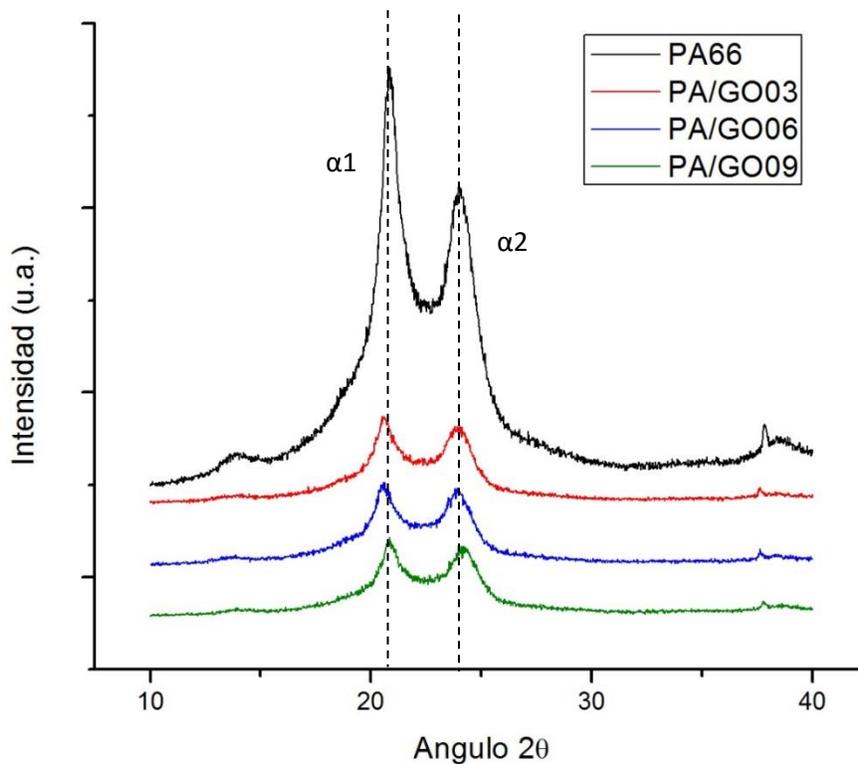


Figura 3.10 Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno.

Para los materiales PA/GOAPTS, los patrones de difracción se muestran en la figura 3.11. Se presentan señales más intensas en comparación con los compuestos PA/GO.

En el caso de los materiales compuestos reforzados con óxido de grafeno funcionalizado con la carbodiimida (figura 3.12), las señales muestran un comportamiento similar que el de los compositos PA/GOAPTS en cuanto a intensidad y posicionamiento de los picos.

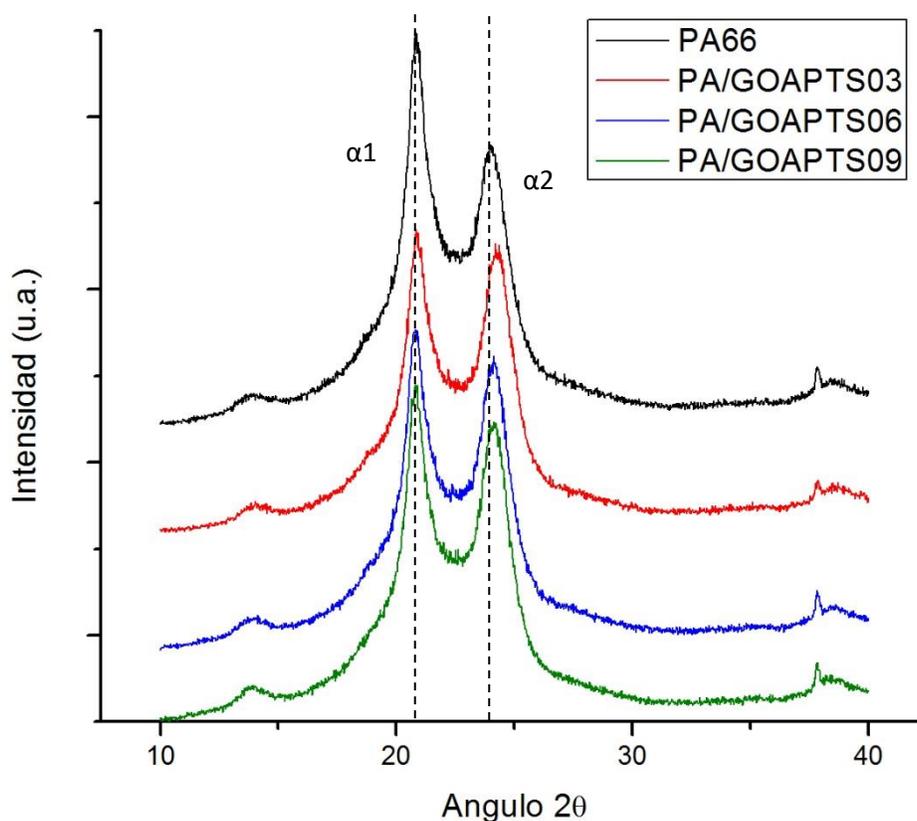


Figura 3.11 Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno funcionalizado con agente silano.

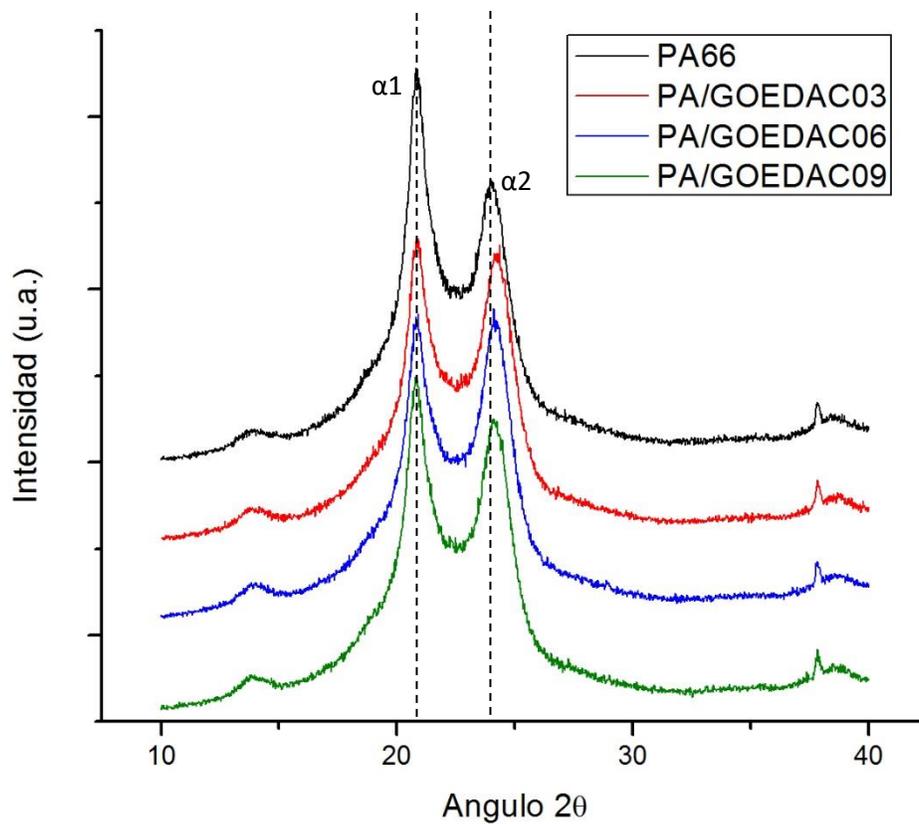


Figura 3.12 Patrones de difracción de PA66 con materiales compuestos de óxido de grafeno funcionalizado con carbodiimida.

### 3.2.3 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los materiales se estudió empleando la técnica de análisis termogravimétrico. La temperatura de degradación  $T_d$  al 10% y 50% de pérdida de peso de los materiales se presenta en la tabla 3.5.

Para el nylon 6,6, la pérdida del 10% de peso ocurrió a una temperatura alrededor de los 375 °C ( $T_d$  10%) y la pérdida del 50% peso se presentó a los 400 °C ( $T_d$  50%). Navarro y col. (2013) realizaron estudios sobre las propiedades termomecánicas de nanocompuestos de PA66/GO y PA66/GO funcionalizado con EDAC, empleando dos procesamientos diferentes:

electrospinning y moldeo por inyección. Obtuvieron una  $T_d$  10% de 356.7 °C y una  $T_d$  50% de 416.9 °C para el nylon obtenido por electrospinning [38]. Al emplear el procesamiento de moldeo por inyección, la temperatura al 10% de pérdida de peso fue de 387.4°C, mientras que al 50% de pérdida fue de 421.2°C [53]. La  $T_d$  10% (375 °C) reportada en este trabajo de investigación se encuentra dentro del intervalo de temperaturas reportadas por Navarro y col. Sin embargo, se observa una disminución de la  $T_d$  50% en aproximadamente 5% respecto a la obtenida previamente por electrospinning y moldeo por inyección.

Tabla 3.5 Temperaturas al 10% y 50% de pérdida de peso de los nanocompositos.

Muestra	$T_d$ 10% (°C)	$T_d$ 50% (°C)
PA66	374.9	400
PA/GO03	375	401.7
PA/GO06	370.7	397.4
PA/GO09	365	394.2
PA/GOAPTS03	373.1	397.7
PA/GOAPTS06	372.2	397.8
PA/GOAPTS09	373.5	397.9
PA/GOEDAC03	372.9	396.3
PA/GOEDAC06	344.5	392.4
PA/GOEDAC09	370.5	396.5

Para los compositos conteniendo óxido de grafeno como material de relleno, la temperatura de degradación al 10% de pérdida de peso fue de 375 °C, 370.7 °C y 365 °C para las muestras PA/GO03, PA/GO06 y PA/GO09, respectivamente. Por otro lado, las temperaturas de degradación al 50% de pérdida de peso fueron 401.7 °C, 397.4 °C y 394.2 °C al ir incrementando la concentración. En ambos casos (temperaturas de degradación al 10% y 50% de pérdida de peso) se observó que se mantuvo la estabilidad del material a una concentración de 0.3% peso, mientras que a 0.6% y 0.9% de concentración, disminuyeron ligeramente estos valores, sin considerarse un cambio significativo (las diferencias en las temperaturas fue menor al 5% respecto al polímero puro). Los termogramas correspondientes a este primer bloque de materiales se observan en la figura 3.13.

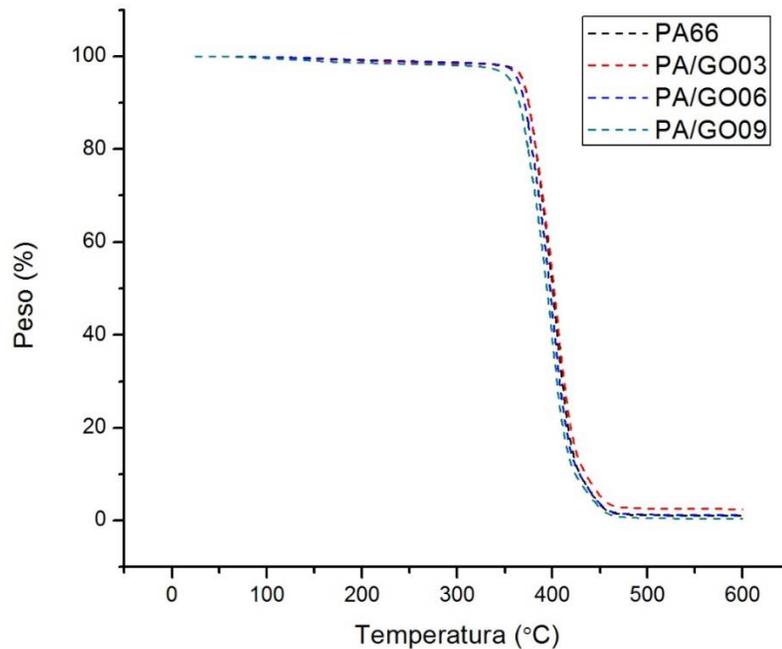


Figura 3.13 Termogramas de los compositos PA/GO al 0.3%, 0.6% y 0.9 % peso.

La figura 3.14 corresponde a la derivada de los termogramas mostrados en la figura 3.13. Se observa la máxima diferencial a los 400 °C correspondiente a la pérdida del 50% de peso de los materiales. También se observa una señal de menor intensidad y menos definida alrededor de los 450°C, presentándose otra diferencia de peso no observable en la figura 3.13.

En los materiales PA/GOAPTS, se obtuvieron temperaturas de degradación al 10% de pérdida de peso de 373.1 °C, 372.2 °C y 373.5 °C, para las muestras al 0.3%, 0.6% y 0.9% peso de GOAPTS en la matriz polimérica. La degradación al 50% de pérdida de peso del material ocurrió alrededor de los 398 °C para los tres nanocompuestos. Los termogramas de estos materiales se aprecian en la figura 3.15. Con base en los resultados, se concluye que para las tres concentraciones empleadas se mantuvo la estabilidad térmica de los compuestos de nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con agente silano.

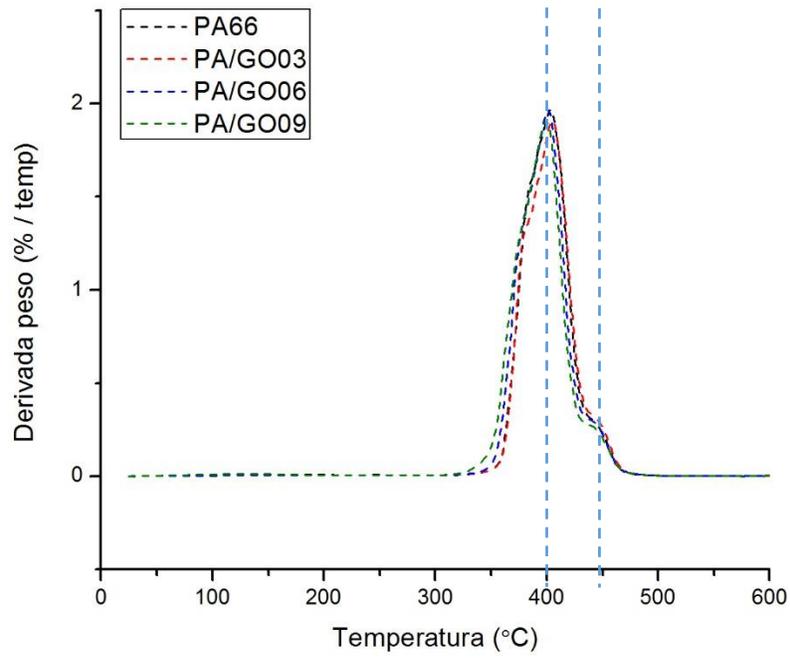


Figura 3.14 Derivada de los termogramas de los composites PA/GO.

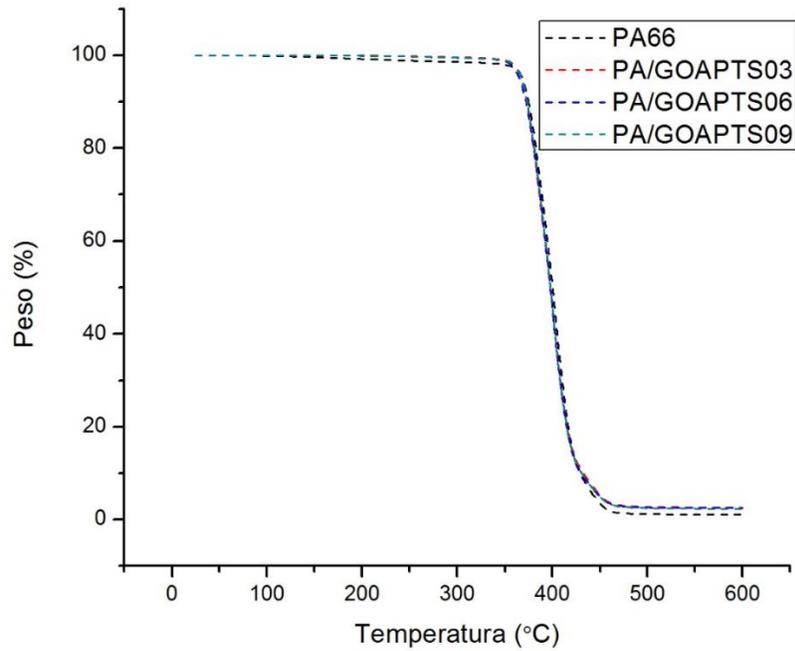


Figura 3.15 Termogramas de los composites PA/GOAPTS al 0.3%, 0.6 y 0.9 % peso.

En la figura 3.16 se presentan los valores diferenciales de los termogramas para este mismo bloque de materiales. De manera similar a los obtenidos para los compuestos PAGO, la mayor diferencia de peso respecto a la temperatura se aprecia alrededor de los 400 °C, observándose además una señal en los 450 °C.

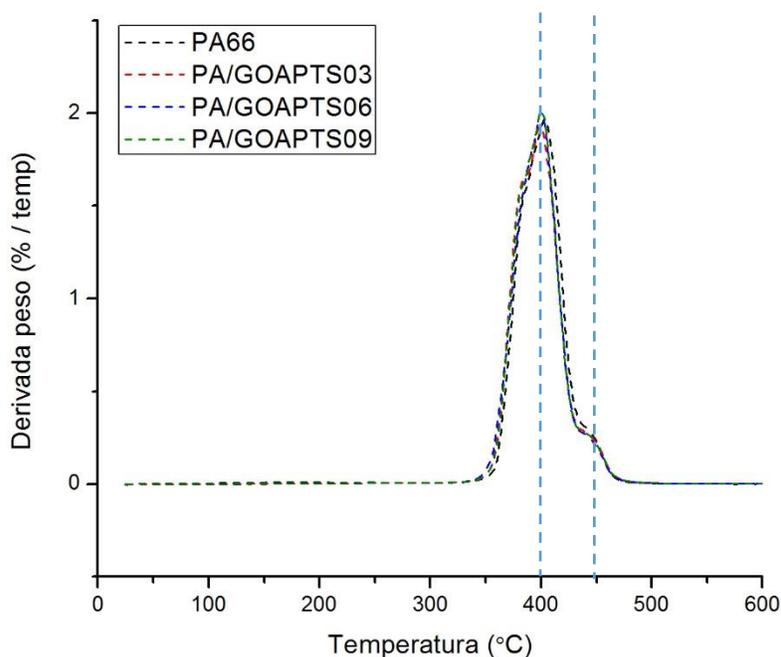


Figura 3.16 Derivada de los termogramas de los composites PA/GOAPTS.

Por último, los termogramas para los materiales PA/GOEDAC se aprecian en la figura 3.17. Las  $T_d$  10% fueron de 372.9 °C, 344.5 °C y 370 °C para las concentraciones de 0.3%, 0.6% y 0.9% peso, respectivamente. Nuevamente los valores se encuentran cercanos al valor de 375 °C para el polímero puro, a excepción de la  $T_d$  10% de la muestra PA/GOEDAC06. Este bajo resultado en la temperatura puede deberse a que no se encontraba adecuadamente limpio el portamuestras o a perturbaciones (vibraciones) durante el análisis. En cuanto a las  $T_d$  50%, los valores estuvieron en el rango de 392.4 °C – 396.5 °C. Se obtuvieron materiales más estables térmicamente al 10% de pérdida de peso al comparar los resultados reportados por Navarro y col. al utilizar el proceso de electrospinning, pero valores más bajos al compararlos con el proceso de moldeo por inyección [38, 53]. En cuanto a la  $T_d$  50%, en este trabajo se obtuvieron

valores más bajos que los reportados previamente. Lo anterior puede deberse a la degradación que pudo haber tenido el material al momento de extruirlo, ya que en ausencia de nitrógeno dentro del barril o largos tiempos de procesamiento, el material se oxida y cambia de color. Las derivadas de los termogramas para estos materiales se muestran en la figura 3.18, presentándose el mismo comportamiento que en los materiales PAGO y PAGO/APTS.

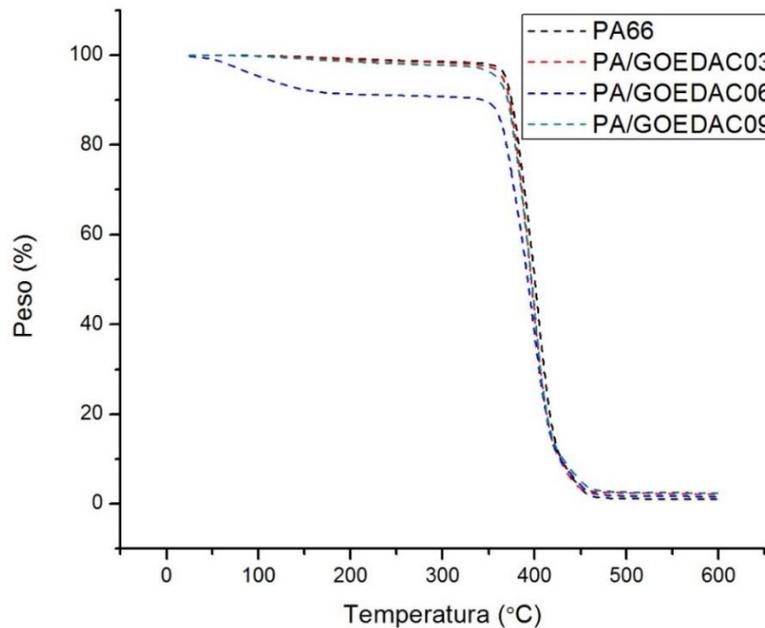


Figura 3.17 Termogramas de los composites PA/GOEDAC al 0.3%, 0.6 y 0.9 % peso.

Para los tres bloques de materiales, PAGO, PA/GOAPTS y PA/GOEDAC se observó un comportamiento similar al del nylon puro, manteniéndose la estabilidad térmica en todos los casos. Los resultados obtenidos pueden atribuirse a que el nylon 6,6 ya es un plástico de ingeniería con buenas propiedades térmicas y al adicionar el relleno resulta difícil mejorar esta propiedad.

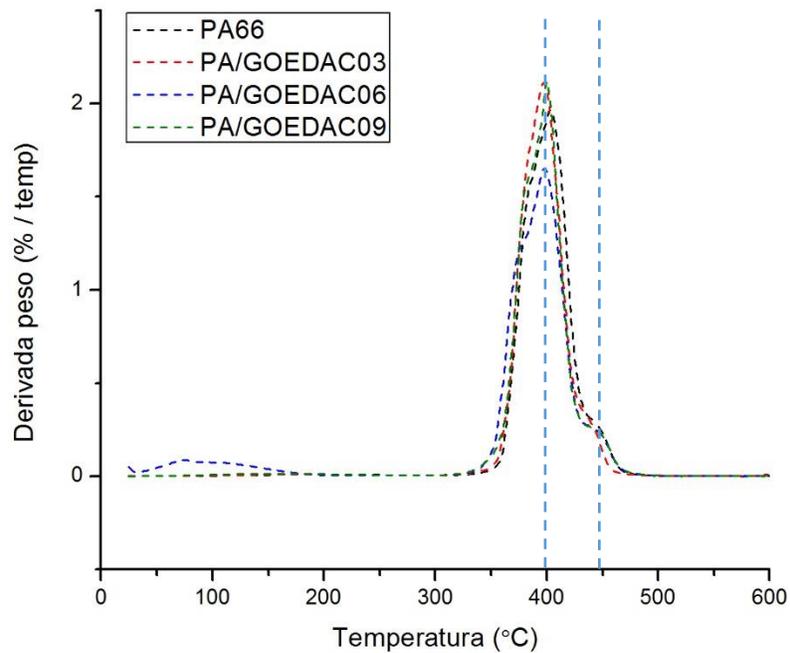


Figura 3.18 Derivada de los termogramas de los composites PA/GOEDAC.

### 3.2.4 Análisis dinámico mecánico

Mediante esta técnica se determinaron los módulos de almacenamiento, módulos de pérdida y las temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos. La tabla 3.6 muestra las temperaturas de transición vítrea  $T_g$  obtenidas del máximo de las curvas de tangente delta.

Tabla 3.6 Temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos obtenidas por DMA.

Muestra	$T_g$ (°C)
PA66	80.14
PA/GO03	89.10
PA/GO06	87.11
PA/GO09	91.76
PA/GOAPTS03	88.11
PA/GOAPTS06	85.12
PA/GOAPTS09	81.95
PA/GOEDAC03	76.16
PA/GOEDAC06	90.76
PA/GOEDAC09	82.11

En la figura 3.19 se aprecian los módulos de almacenamiento de los nanocompositos con óxido de grafeno. Para el polímero puro se obtuvo un valor alrededor de los 3125 MPa a una temperatura de 25°C. Conforme aumenta la temperatura, se observa una disminución en esta propiedad en todas las muestras. En las tres concentraciones se presentó un aumento en el módulo de almacenamiento, obteniéndose por tanto, materiales con mayor rigidez. El mayor incremento se tuvo con la muestra con mayor concentración PA/GO09, llegando hasta un valor alrededor de los 3870 MPa (incremento de 24% respecto al nylon 6,6). Estos resultados son superiores a los obtenidos por Navarro y col. [52] en donde se obtuvieron valores del módulo de almacenamiento de 60 MPa para el nylon 6,6 y de 105-140 MPa para los materiales compuestos de óxido de grafeno mediante el proceso de electrospinning y valores en un rango de 1750-2500 MPa para los materiales procesados por moldeo por inyección [53].

Las curvas de tangente delta para los compositos PA/GO se muestran en la figura 3.20. Se observa un aumento en la  $T_g$  en los nanocompuestos, lo que se aprecia en la tabla 3.5. Para el composito de mayor concentración se observa un incremento en la temperatura de transición vítrea de hasta 11.62 °C respecto al polímero sin relleno.

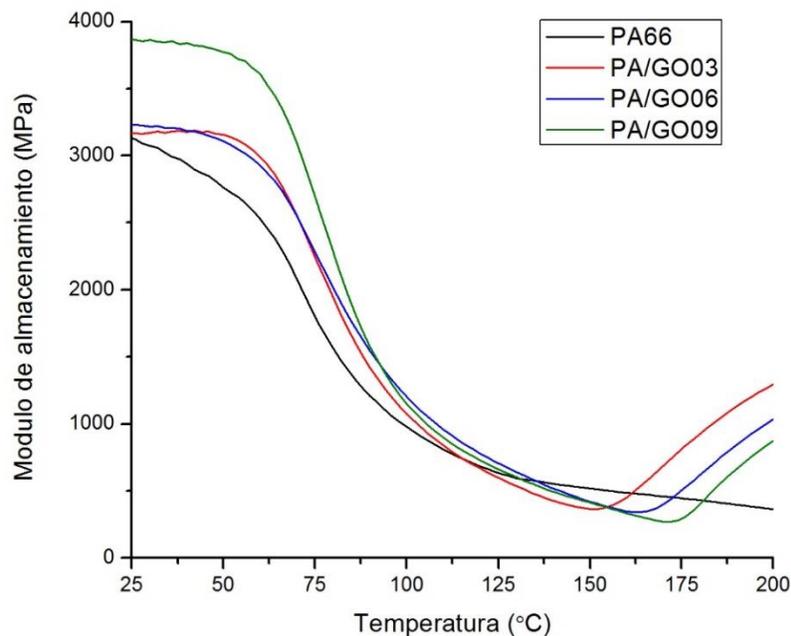


Figura 3.19 Módulos de almacenamiento de los nanocompositos con óxido de grafeno.

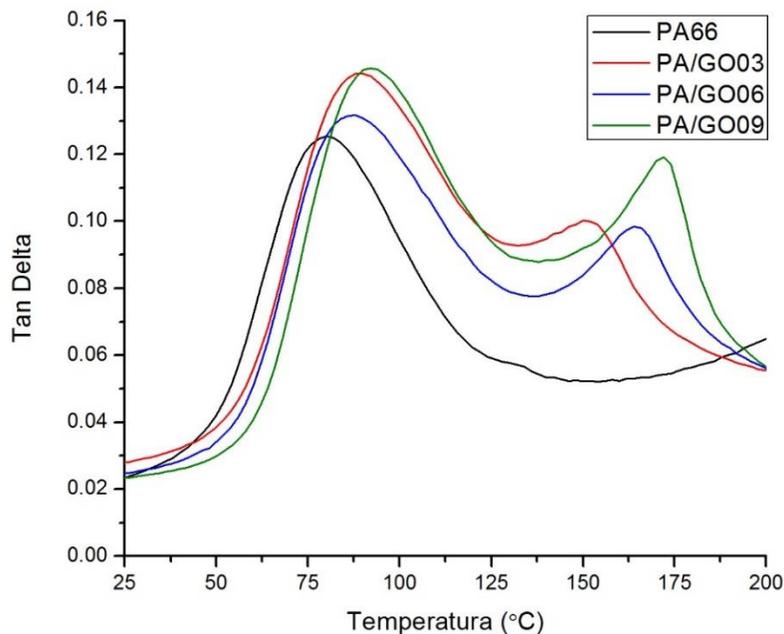


Figura 3.20 Tangente delta de los nanocompositos con óxido de grafeno.

Por otro lado, las curvas del módulo de pérdida para este primer bloque de materiales se aprecian en la figura 3.21. A 25 °C, se presentó un ligero incremento en esta propiedad en los tres compositos PA/GO respecto al polímero puro. Conforme aumenta la temperatura, se aprecia un pico en el rango de 70 - 80 °C, recorriéndose esta señal hacia la derecha de la curva (temperaturas más altas) y presentándose con mayor intensidad en los materiales compuestos. Mediante las curvas del módulo de pérdida, es posible calcular la  $T_g$  utilizando el máximo del pico observado [28]. Para el nylon 6,6 puro se obtuvo una  $T_g \sim 70$  °C, mientras que este valor aumentó para los materiales compuestos siendo  $\sim 77$  °C para los compositos al 0.3% y 0.6% peso y 80 °C para el de mayor concentración. Estos resultados presentan la misma tendencia que los obtenidos por el máximo de tangente delta, es decir, un incremento en esta propiedad. Sin embargo, los valores de la  $T_g$  obtenidos mediante DMA empleando diferentes métodos pueden diferir hasta en un 25% incluso si se usan datos de la misma corrida [28]. Se han obtenido incrementos significativos en la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de polímeros debido a la dispersión de grafeno funcionalizado. Ramanathan y col. (2008) reportaron que el grafeno reducido

térmicamente (TRG) aumentó la  $T_g$  de polímeros que contienen oxígenos en su estructura como el polimetilmetacrilato (PMMA) y el poliacrilonitrilo (PAN) [8].

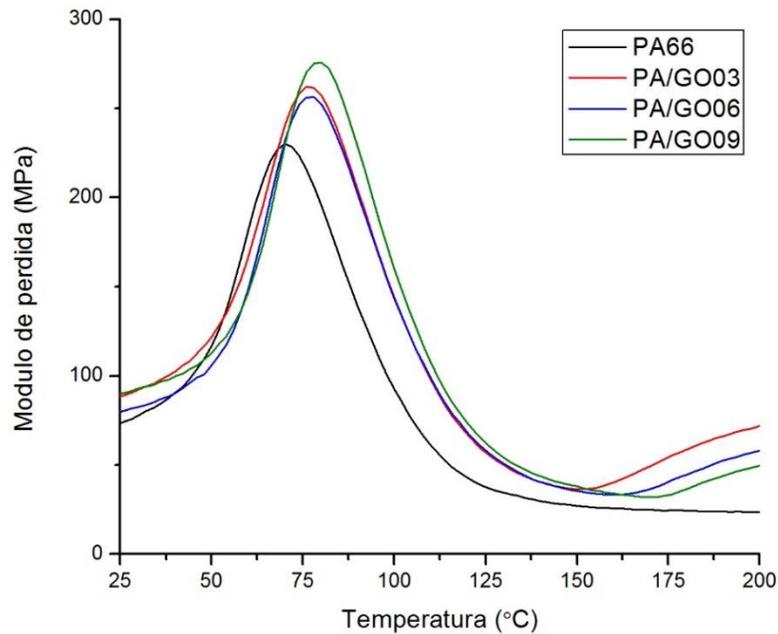


Figura 3.21 Módulos de pérdida de los nanocompositos con óxido de grafeno.

En las figuras 3.22 y 3.23 se presentan los módulos de almacenamiento y las curvas de tangente delta, respectivamente, de los materiales compuestos PA/GOAPTS. Referente al módulo de almacenamiento, a 25°C las tres muestras presentan valores superiores al nylon, habiendo un cambio significativo para el material con mayor concentración. Los materiales PA/GOAPTS06 y PA/GOAPTS09 presentaron valores de 3950 MPa y 3475 MPa, respectivamente, obteniéndose incrementos de 26% y 11%. Al igual que en los materiales PAGO, también se obtuvieron aumentos en las temperatura de transición vítrea.

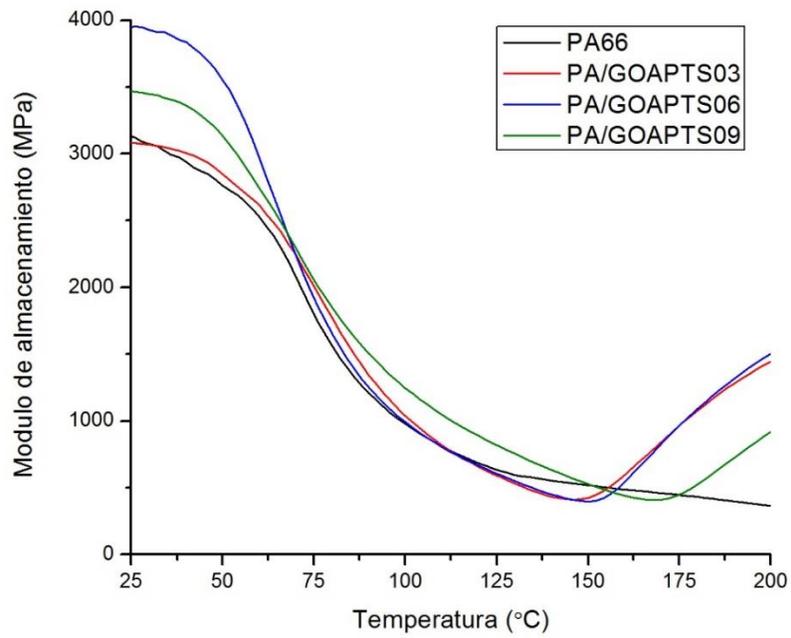


Figura 3.22 Módulos de almacenamiento de los nanocompositos PA/GOAPTS.

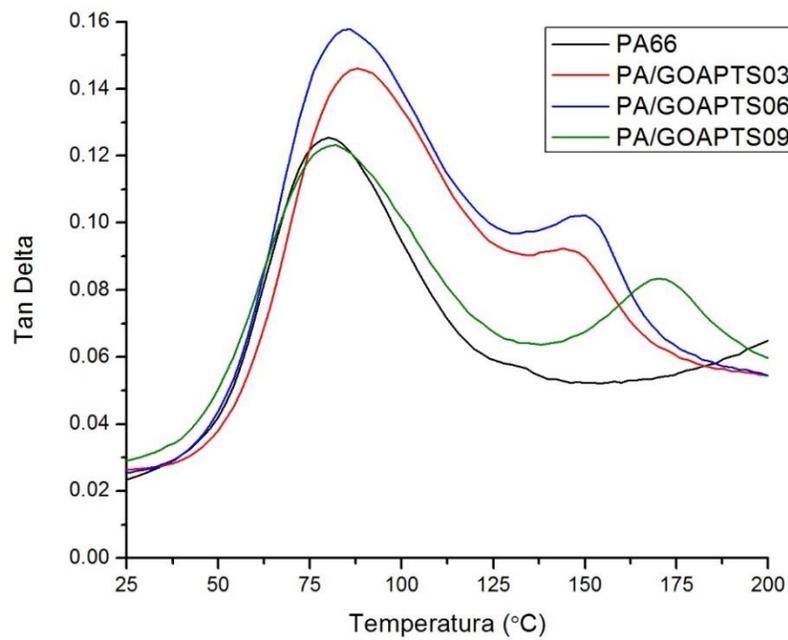


Figura 3.23 Tangente delta de los nanocompositos PA/GOAPTS.

El módulo de pérdida de los materiales modificados con agente silano se aprecia en la figura 3.24. De manera similar que los materiales PA/GO, se observa un incremento en esta propiedad a 25 °C y también se observa un pico alrededor de los 72 °C. El valor máximo de la curva apareció a ~ 77 °C, 72 °C y 71 °C con el aumento de la concentración de GOAPTS en los materiales, presentándose la misma tendencia que los valores reportados previamente de la curvas de tangente delta. Cabe señalar que se usa con mayor frecuencia los valores de  $T_g$  obtenidos mediante el máximo de la curva de tangente delta que los obtenidos de las gráficas de módulo de pérdida.

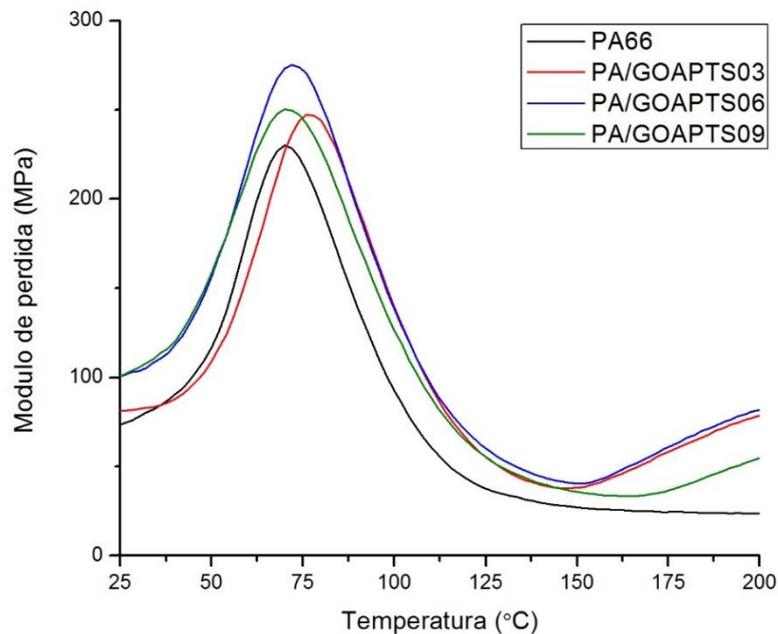


Figura 3.24 Módulos de pérdida de los nanocompositos PA/GOAPTS.

Las figuras 3.25 y 3.26 muestran los módulos de almacenamiento y curvas de tangente delta para los materiales PA/GOEDAC. Para el compuesto de mayor concentración se observó un decremento en el módulo de almacenamiento, siendo de 2980 MPa (5 % de decremento respecto al polímero puro). En los otros dos casos, se observó un incremento en el módulo, siendo de 3155 MPa y 3356 MPa para concentraciones de 0.3% y 0.6%, respectivamente. La temperatura

de transición vítrea aumentó para las muestras a concentración media y baja, siendo significativo el incremento de 10.6 °C para PA/GOEDAC06.

Navarro y col. obtuvieron módulos en el rango de 103.5 - 132 MPa para el mismo sistema mediante electrospinning usando concentraciones de 0.1%, 0.5% y 1% peso de nanorelleno y valores entre 2150-2300 MPa para concentraciones de 0.1%, 0.3% y 0.5% peso por moldeo por inyección. En cuanto a las temperaturas de transición vítrea, se aumentó esta propiedad 5.4 °C respecto al nylon para la máxima concentración en el proceso de electrospinning y 7.8 °C para los materiales por moldeo con inyección también a la máxima concentración [38, 52, 53].

Las curvas del módulo de pérdida para este bloque de materiales PA/GOEDAC se aprecian en la figura 3.27. Nuevamente se observó un ligero aumento en la propiedad a 25 °C y el pico característico apareció en el intervalo de temperaturas de 67 °C – 78 °C obteniéndose una temperatura de transición vítrea más alta para la concentración media a ~ 76 °C y una temperatura de ~ 68 °C para las concentraciones 0.3% y 0.9% peso.

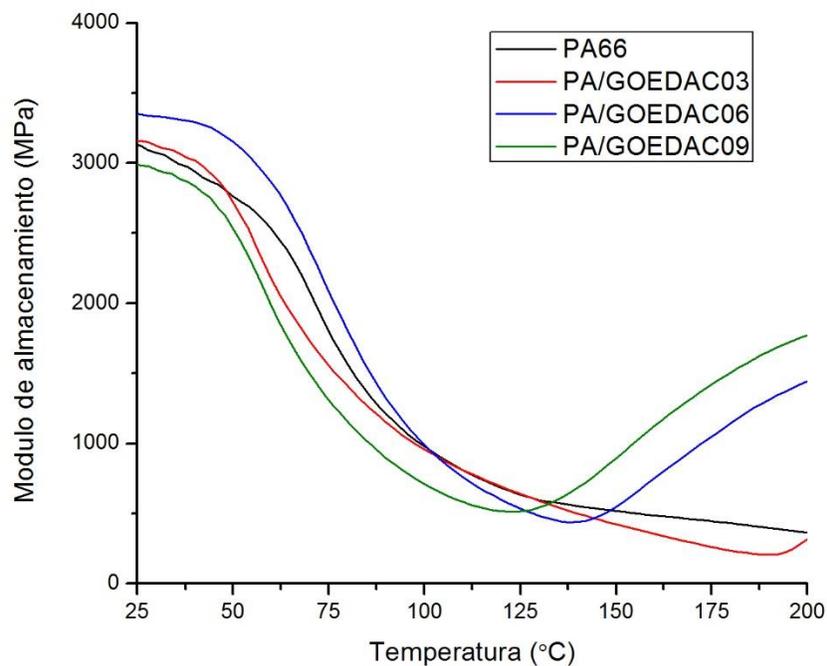


Figura 3.25 Módulos de almacenamiento de los nanocompositos PA/GOEDAC.

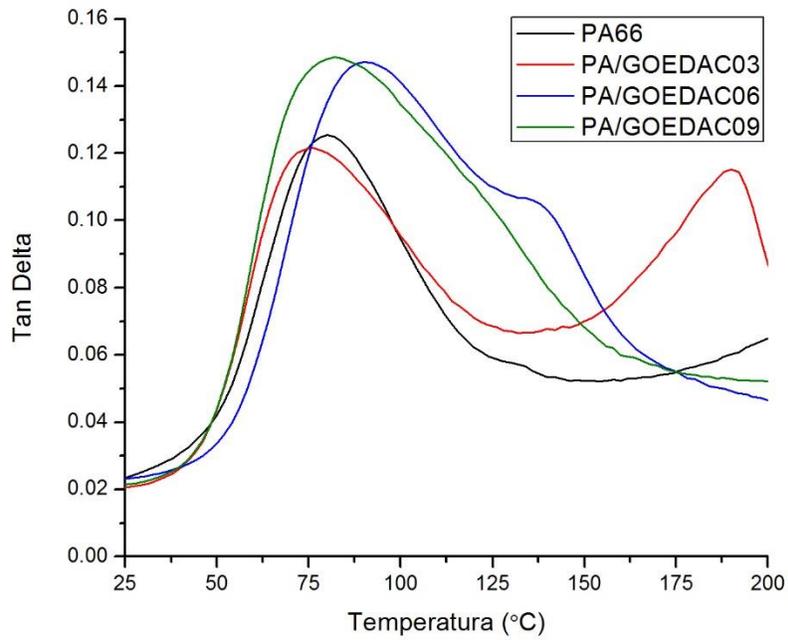


Figura 3.26 Tangente delta de los nanocompositos PA/GOEDAC.

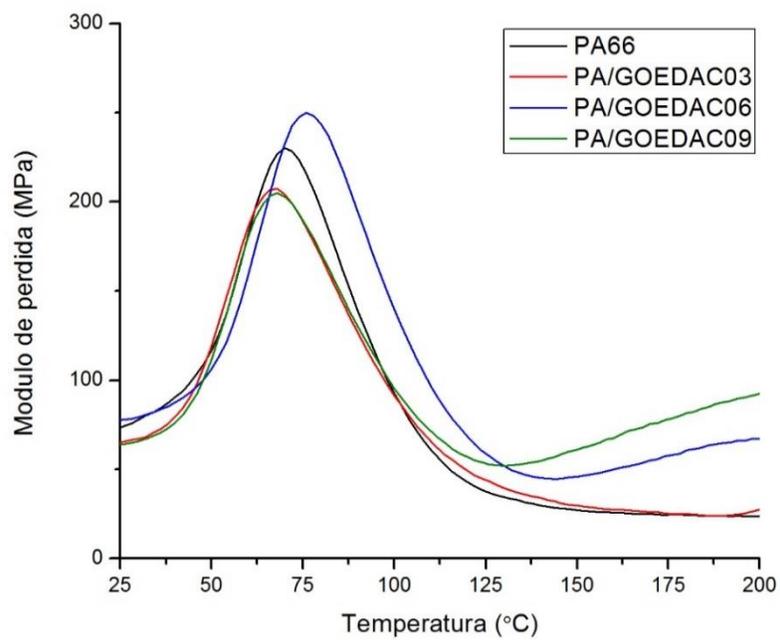


Figura 3.27 Módulos de pérdida de los nanocompositos PA/GOEDAC.

La adición de los nanorellenos a la matriz polimérica del nylon 6,6 afectó la rigidez del polímero. El módulo de almacenamiento se incrementó en la mayoría de los nanocompuestos respecto al polímero puro. De igual manera, se incrementaron las temperaturas de transición vítrea de los materiales, esto debido a que el relleno restringió el movimiento de las cadenas poliméricas. Trabajos previos de obtención de composites poliméricos/GO muestran que la  $T_g$  aumenta sólo si se forman interacciones fuertes entre la matriz polimérica y el relleno [54, 55]. Los procesos físicos de mezclado en solución y en fundido que no involucran enlaces covalentes con la superficie de grafeno generalmente son incapaces de brindar suficiente restricción en las interacciones entre la matriz polimérica y los rellenos. Sin embargo, las cadenas de polímeros polares con baja  $T_g$  pueden confinarse mediante fuertes enlaces por puente de hidrogeno en las hojas de grafeno que contienen grupos oxigenados. Estos sistemas muestran típicamente un incremento en la  $T_g$  [55]. Dada la característica polar que posee el nylon 6,6 y a los enlaces por puente de hidrogeno que forma con el GO y sus derivados, fue posible obtener temperaturas de transición vítrea más altas que el polímero puro al adicionar el material de relleno en los materiales.

### 3.2.5 Calorimetría diferencial de barrido

Se realizaron mediciones al polímero puro y a los nanocompuestos para determinar propiedades como temperaturas de cristalización  $T_c$ , temperaturas de fusión  $T_m$  y porcentaje de cristalinidad  $X_c$ . Los resultados obtenidos de los análisis DSC se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Datos DSC de los nanocompuestos obtenidos.

Muestra	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PA66	231.64	70.83	264.16	73.41	37.3
PA/GO03	238.37	60.78	263.71	75.50	38.3
PA/GO06	238.99	67.02	263.55	83.46	42.4
PA/GO09	238.39	53.81	263.80	65.49	33.2
PA/GOAPTS03	238.86	62.37	264.12	80.13	40.7
PA/GOAPTS06	238.49	72.57	263.90	77.23	39.2
PA/GOAPTS09	238.86	65.99	263.38	82.28	41.8
PA/GOEDAC03	239.27	65.36	263.30	80.14	40.7
PA/GOEDAC06	239.90	59.81	263.28	78.66	39.9
PA/GOEDAC09	240.13	60.25	263.52	80.44	40.8

Todos los nanocompuestos mostraron un pico intenso alrededor de 264 °C en la curvas de fusión, indicando el fundido de cristales  $\alpha$ . [52]. También se presentó un ligero pico alrededor de 254°C. Este ha sido atribuido al fundido de imperfecciones en los cristales  $\alpha$ , los cuales recrystalizan en cristales  $\alpha$  más perfectos, aproximadamente a 264°C [49].

El grado de cristalinidad se calculó a partir de la siguiente formula:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_m^0$  corresponden a las entalpías de los nanocompuestos y del nylon 6,6 totalmente cristalino, respectivamente [56]. Se obtuvieron valores de porcentaje de cristalinidad en el rango de 38 - 42%, aumentando esta valor respecto al de la matiz polimérica. Sólo se presentó un valor más bajo para la muestra PA/GO09, pudiéndose deber a que no se pesó adecuadamente el material o la referencia al hacer el análisis.

La figura 3.28 muestra las curvas de fusión y cristalización de los materiales PA/GO. Se observa que las temperaturas de fusión no se vieron afectadas por la adición del nanorelleno, presentándose este valor alrededor de los 264 °C. En cuanto a las temperaturas de cristalización, se presentó un incremento en las tres muestras, obteniéndose un aumento de hasta 7.4 °C respecto al nylon 6,6 en la muestra con concentración intermedia.

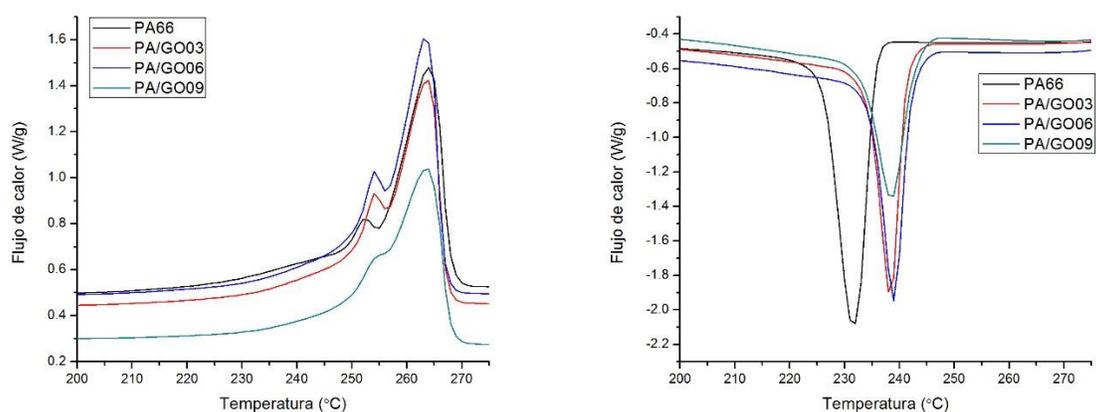


Figura 3.28 Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/GO.

En la figura 3.29 se aprecia el proceso de fusión y cristalización de los materiales PA/GOAPTS. Los valores de  $T_m$  no presentaron cambios significativos respecto al polímero puro. Por otro lado, en las  $T_c$  se observó un aumento promedio de 7.2 °C, mismo comportamiento que el bloque de materiales PA/GO.

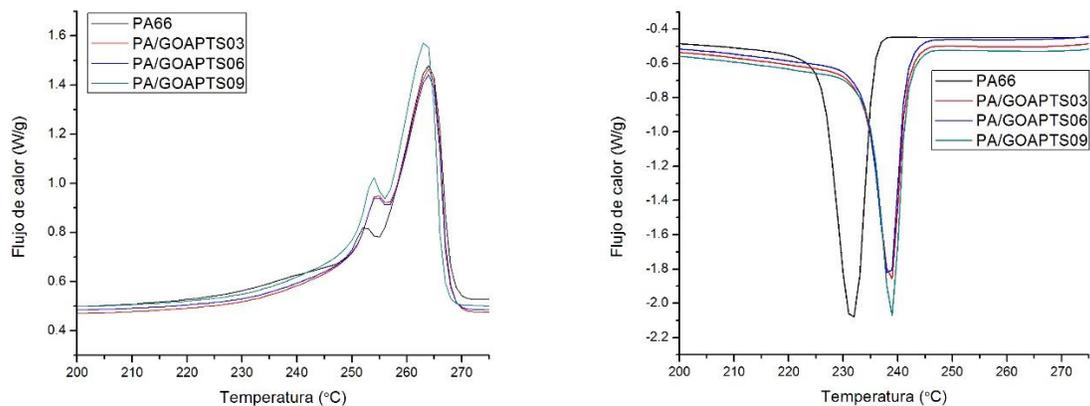


Figura 3.29 Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/GOATPS.

Las curvas de fusión y cristalización de los materiales PA/GOEDAC se muestran en la figura 3.30. Nuevamente, las temperaturas de fusión no presentaron cambio al adicionar el relleno. En cambio, las temperaturas de cristalización presentaron un aumento conforme al incremento de los materiales grafénicos, obteniéndose temperaturas de 239.3 °C, 239.9 °C y 240.1 °C para las muestras al 0.3%, 0.6% y 0.9% peso de concentración, respectivamente.

Navarro y col. (2013) [38, 53] reportaron temperaturas de fusión ligeramente inferiores para los nanocompuestos PA/GO y PA/GOEDAC por el método de electrospinning y valores muy similares a los obtenidos en este trabajo cuando se utilizó el moldeo por inyección. Respecto a las temperaturas de cristalización, los resultados obtenidos por extrusión son superiores a los reportados previamente empleando las dos técnicas antes mencionadas, observándose incrementos de hasta 8.5 °C en el caso de PA/GOEDAC09.

Cheng y col. (2011) [57] obtuvieron un incremento de 5.3 °C en la temperatura de cristalización de nanocompuestos de PE con óxido de grafeno reducido a una carga de 4.4% vol de

nanorelleno. El dramático incremento en la temperatura de cristalización  $T_c$  se atribuye a la nucleación heterogénea inducida por las hojas de grafeno 2D [57].

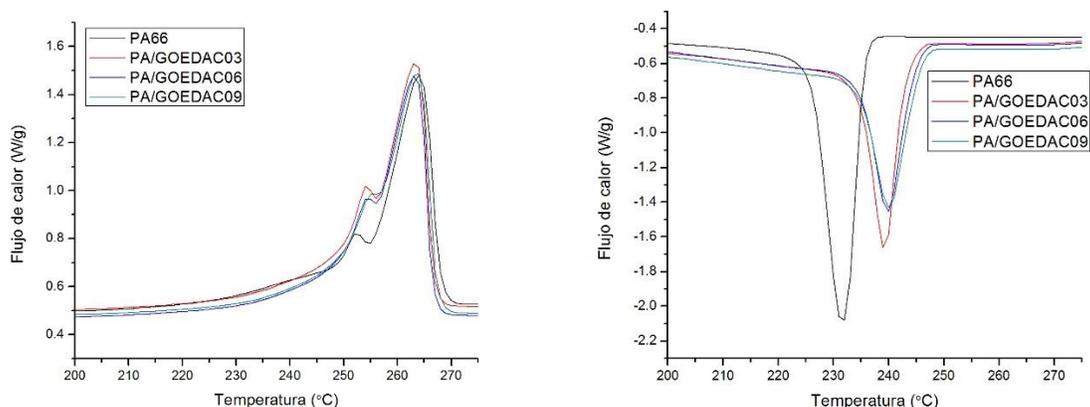


Figura 3.30 Curvas de fusión (izquierda) y cristalización (derecha) obtenidas por DSC para los materiales PA/EDAC.

En los tres sistemas de materiales (PA/GO, PA/GOAPTS y PA/GOEDAC) se obtuvieron dobletes en el proceso de fusión, presentándose un pico intenso alrededor de 264 °C y un hombro en el lado izquierdo de la curva aproximadamente a 254 °C. La aparición del pico de fusión a baja temperatura se atribuye a la transformación morfológica del cristalito; la estructura cristalina de cadena doblada del polímero original (nylon 6,6) cambia parcialmente al de una micela orlada con un desdoblamiento de cadenas. Elenga y col. (1991) sugirieron desde el punto de vista de la cinética que el pico de fusión a baja temperatura se debía a los cristales de micela orlada formados por el desdoblamiento de cadenas y que el pico a alta temperatura correspondía a la fracción no transformada de cristales lamelares los cuales se sometían a una reorganización durante la corrida de calentamiento [51]. En el presente trabajo no se formaron cristales y porque estos se originan bajo condiciones específicas, por ejemplo cuando se manejan soluciones de nylon 6,6 en ácido fórmico o cuando se realizan análisis a altas temperaturas [49, 50].

El porcentaje de cristalinidad obtenido por Navarro y col. oscila en un rango de 38 - 42% para los materiales moldeados por inyección y en un rango de 40.8 – 43.8% al emplear la otra técnica (electrospinning). Los valores obtenidos en este estudio son similares a los obtenidos por

moldeo por inyección. El incremento en esta propiedad respecto al nylon 6,6 se debe al efecto de nucleación del óxido de grafeno al ser adicionado al polímero.

No se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea mediante DSC debido a que no se observó la transición durante la corrida de calentamiento de la muestra. Este comportamiento en los termogramas es similar al obtenido por Muller-Guerrini y col. (2009) [49].

### **3.2.6 Reología**

Se llevaron a cabo análisis de reología para determinar la variación de la viscosidad con el paso del tiempo. Los análisis se realizaron a una temperatura de 260 °C con un precalentamiento de la muestra a 275 °C durante 3 minutos.

La figura 3.31 muestra los resultados de viscosidad compleja obtenidos para las muestras PA/GO. La viscosidad mostró una tendencia en aumento conforme a paso del tiempo en las tres muestras, siendo este valor más notorio a menor concentración de óxido de grafeno, obteniéndose un incremento en esta propiedad de 40% respecto al material sin relleno al cabo de 30 minutos. Para PA/GO06, la viscosidad permaneció debajo de la del material puro durante la mayor parte del tiempo, cruzándose aproximadamente a los 25 minutos de la corrida del análisis. El material con mayor concentración de relleno presentó los valores más bajos de viscosidad. Los resultados nos indican que los valores de viscosidad de los nanocompuestos se mantienen por debajo del valor del nylon a cortos tiempos de calentamiento.

En la figura 3.32 se muestran los resultados para los materiales PA/GOAPTS. En la gráfica se aprecia que todos los materiales presentaron una viscosidad compleja menor que la del polímero puro durante todo el análisis. En este caso, el material a una concentración de 0.3 % peso de relleno presentó los valores más bajos. El material a concentración media presentó valores muy similares al del polímero intersectándose con la curva del nylon al finalizar el análisis. La obtención de bajos valores de viscosidad en los materiales compuestos es una buena señal para el procesamiento del material, ya que se reduce la posibilidad de formación de aglomerados.

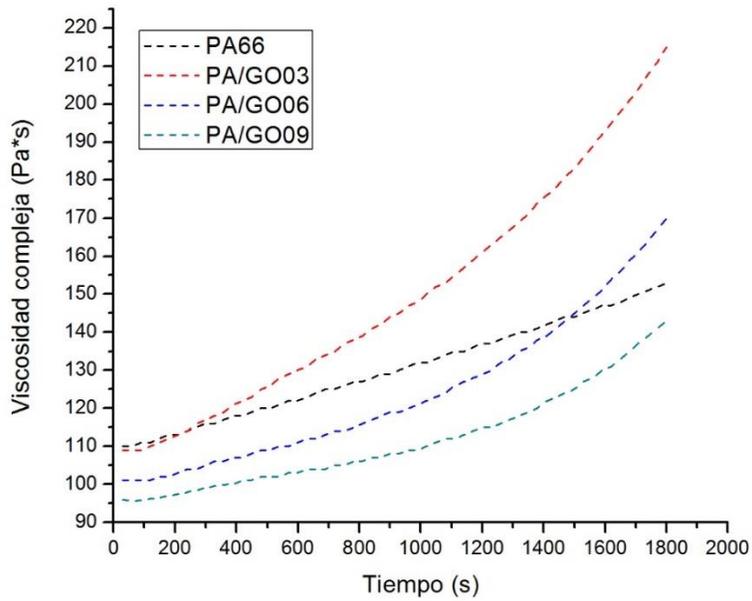


Figura 3.31 Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GO.

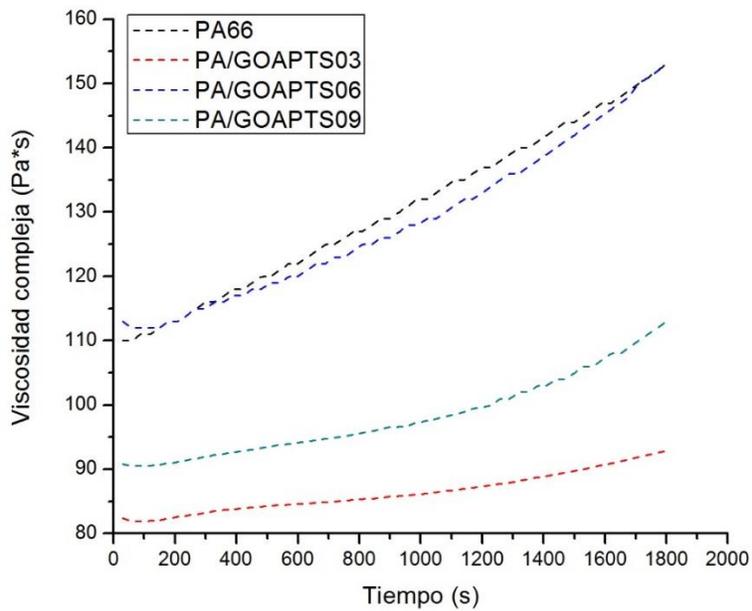


Figura 3.32 Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GOAPTS.

Para los materiales PA/GOEDAC (figura 3.33), se obtuvo un perfil de viscosidad compleja con valores más bajos para la muestra con menor concentración. Sin embargo, los nanocompuestos al 0.6% y 0.9% peso presentaron un comportamiento similar, al cambiar la tendencia de su curva e incrementarse de manera exponencial los valores de viscosidad transcurridos aproximadamente 22 minutos del análisis, alcanzando valores de 180 Pa.s y 189 Pa.s para el PA/GOEDAC06 y PA/GOEDAC09, respectivamente, al terminar el análisis. Los resultados para estos materiales son positivos para el procesamiento del material, ya que como ocurrió con los materiales del bloque anterior al permanecer la viscosidad más baja que el polímero puro se evita la formación de aglomerados y por tanto se obtiene un material extruido con una mejor dispersión del relleno, esto a su vez, conlleva a la obtención de mejores propiedades.

Altos valores de viscosidad propician la formación de aglomerados en los materiales compuestos con el paso del tiempo. Es importante señalar que los análisis reológicos del polímero puro se realizaron previamente a la extrusión del material con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de procesamiento y así evitar que se formaran aglomerados.

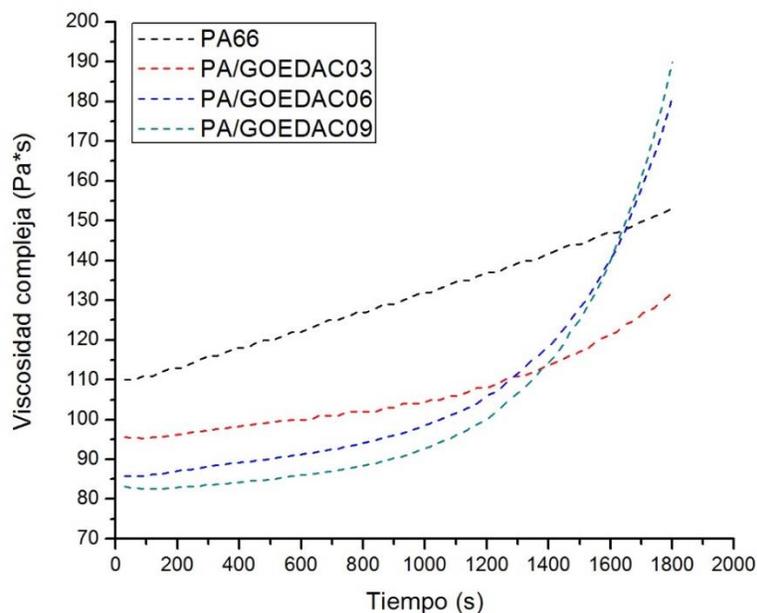


Figura 3.33 Variación de la viscosidad compleja respecto al tiempo para los materiales PA/GOEDAC.

### 3.2.7 Ensayo de tensión

Con esta técnica se obtuvieron resultados del módulo de Young, resistencia tensil y elongación al quiebre. En la tabla 3.8 se presentan los resultados obtenidos del ensayo de tensión.

Tabla 3.8 Resultados de módulo de Young, elongación al quiebre y resistencia tensil para los nanocompositos.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Desviación estándar	Elongación al quiebre (%)	Desviación estándar	Resistencia tensil (MPa)	Desviación estándar
PA66	1260.67	21.2	31.53	6.03	78.50	0.82
PA/GO03	1348.87	54.85	10.13	0.96	77.08	6.04
PA/GO06	1342.82	71.82	9.37	2.00	72.08	8.08
PA/GO09	1311.22	53.69	8.66	0.84	68.21	3.59
PA/GOAPTS03	1333.4	50.45	12.21	1.04	76.82	2.78
PA/GOAPTS06	1345.72	17.37	10.67	1.30	73.06	2.8
PA/GOAPTS09	1351.76	31.47	10.82	2.27	74.36	7.95
PA/GOEDAC03	1290.85	34.16	12.05	2.06	77.9	4.53
PA/GOEDAC06	1303.21	41.11	11.38	2.25	75.11	4.71
PA/GOEDAC09	1317.45	45.51	12.48	2.02	78.26	2.69

En la figura 3.34 se muestran los resultados del módulo de Young de los compositos. En todos los casos se obtuvieron valores más altos en esta propiedad respecto al polímero puro. Los materiales PA/GOAPTS tuvieron el mayor incremento con valores de 1333.4 MPa, 1345.72 MPa y 1351.76 MPa para concentraciones 0.3, 0.6 y 0.9 %, respectivamente, reflejándose en un aumento del 7.2 % respecto al polímero puro al utilizar la más alta concentración. En el primer bloque de materiales (PA/GO) el mayor aumento se presentó al 0.3% de nanorelleno con un incremento en la propiedad de 7%. Las muestras PA/GOATPS y PA/GOEDAC mostraron un comportamiento similar, al aumentar el módulo conforme al incremento de la concentración.

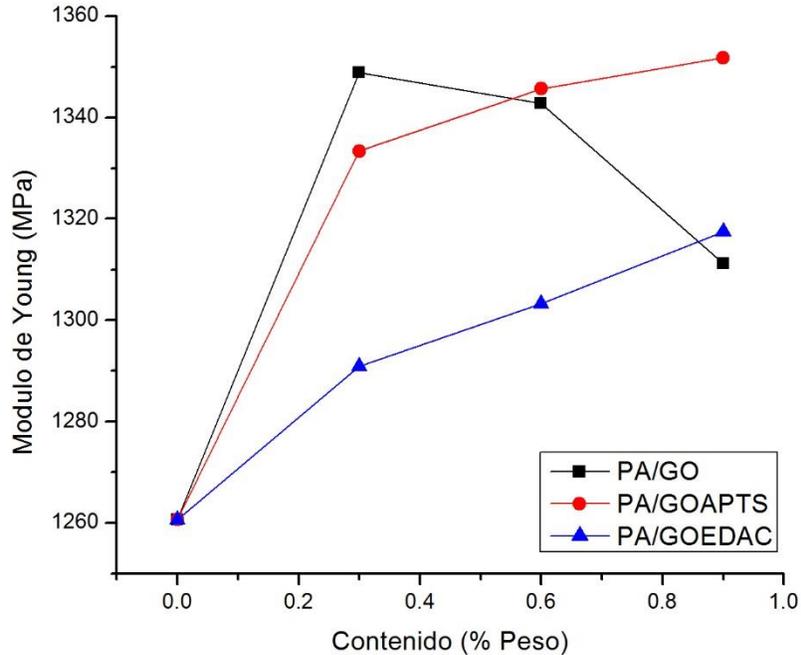


Figura 3.34 Módulo de Young de los materiales compuestos.

La figura 3.35 muestra los valores de la resistencia tensil de los diferentes materiales. Para los composites con óxido de grafeno, se observó un comportamiento decreciente al ir aumentando la concentración. En cambio, la tendencia seguida por los materiales con óxido de grafeno funcionalizado fue de una ligera disminución en la resistencia tensil a baja y mediana concentración y después se presentó un incremento, llegando a valores similares al del nylon 6,6. Respecto a esta propiedad, los materiales que presentaron los valores más cercanos al polímero puro fueron los del bloque PA/GOEDAC.

La tercera propiedad que se evaluó mediante los ensayos de tensión fue la elongación al quiebre. La gráfica correspondiente se muestra en la figura 3.36. De acuerdo a los resultados, se obtuvo un claro decremento en todos los materiales analizados en esta propiedad. Al momento de realizar los ensayos, se observó que las muestras se rompían en cuestión de segundos al ser estiradas.

De acuerdo con las pruebas de tensión, se concluye que el óxido de grafeno y sus derivados funcionalizados impartieron mayor rigidez al polímero, como se observó con el aumento del módulo de Young pero también le confirieron propiedades de baja ductilidad.

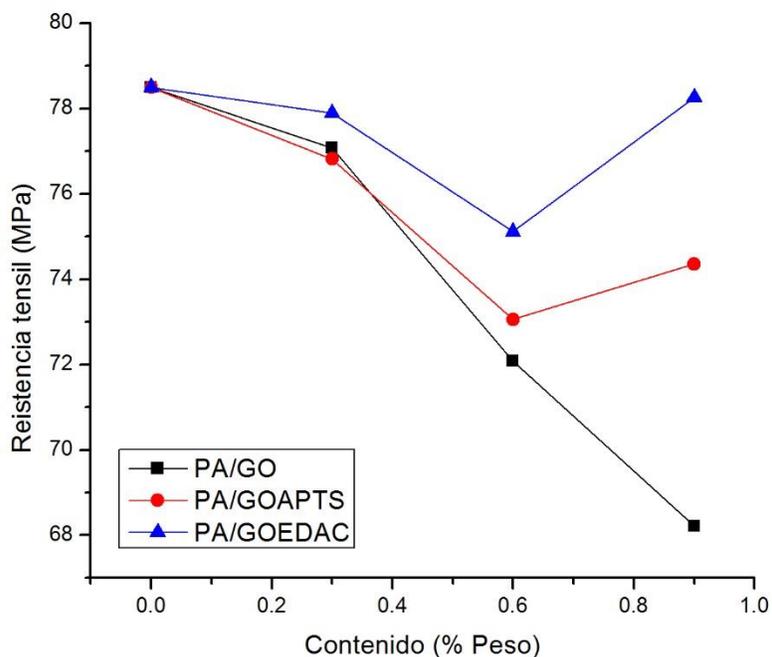


Figura 3.35 Resistencia tensil de los materiales compuestos.

Estudios previos de sistemas polímero/grafeno y polímero/óxido de grafeno muestran que el módulo de Young y la resistencia tensil se incrementan al aumentar la carga, pero la elongación al quiebre se ve disminuida [11].

Roh y col. (2013) [16] obtuvieron nancocompuestos de nylon 6,6 con nanotubos de carbono multipared (MWCNT) mediante extrusión reactiva. El módulo tensil (módulo de Young) y la resistencia tensil de los composites se incrementaron con el incremento del contenido de MWCNT. Utilizaron concentraciones de 0.5, 1 y 2% peso de relleno. El mayor incremento en ambas propiedades se observó a la máxima concentración, siendo de 35% para el módulo de Young respecto al polímero puro y de 18.5% para la resistencia tensil.

Por otro lado, Li y col. (2013) [37] prepararon materiales compuestos de resina epóxica/GOAPTS y obtuvieron un incremento en el Modulo de Young de 32% (3.3 GPa) al emplear 0.2% peso de óxido de grafeno funcionalizado. Para la resistencia tensil, obtuvieron un incremento del 16% respecto a la resina epóxica, siendo el valor alcanzado de 81.2 MPa al usar la concentración de 0.2% peso. La ductilidad también se mejoró con la última resistencia tensil (% elongación), incrementándose en 83% al utilizar la carga antes mencionada.

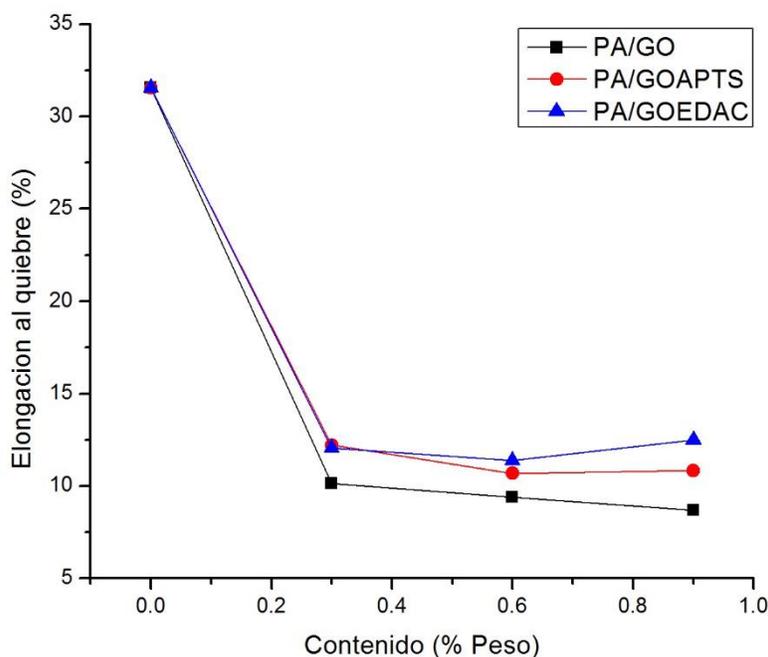


Figura 3.36 Elongación al quiebre de los materiales compuestos.

### 3.2.8 Ensayo de impacto

Se realizaron pruebas de impacto Izod a todos los compuestos. Los resultados se muestran en la tabla 3.9. Se observa que a concentraciones de 0.3% peso para PA/GO y PA/GOEDAC se obtuvo un 5% de incremento en la resistencia al impacto respecto al polímero puro. También en estos dos sistemas se muestra una tendencia hacia una disminución de la propiedad al aumentar

la carga de material. Para las muestras PA/GOAPTS el valor más alto se obtuvo al emplear la concentración de 0.9% peso, siendo muy parecido al del nylon 6,6.

Los resultados de resistencia al impacto concuerdan con los obtenidos por elongación al quiebre, confirmando que con la adición de los materiales grafénicos se hizo más frágil el material.

Tabla 3.9. Resultados de resistencia al impacto de los materiales compuestos.

Muestra	Resistencia al impacto (J/m)
PA66	48.28
PA/GO03	50.47
PA/GO06	43.59
PA/GO09	41.04
PA/GOAPTS03	46.85
PA/GOAPTS06	44.04
PA/GOAPTS09	47.63
PA/GOEDAC03	50.46
PA/GOEDAC06	47.57
PA/GOEDAC09	47.04

Bajos valores en esta propiedad pueden deberse a la presencia de defectos en las probetas al momento de realizar la muesca. El maquinado pudo haber afectado las muestras concentrando el esfuerzo en las muescas y por tanto reduciendo la tenacidad del material.

## 4. Conclusiones

Se obtuvieron satisfactoriamente nanocompuestos de nylon 6,6 con óxido de grafeno, nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con agente silano, y nylon 6,6 con óxido de grafeno funcionalizado con una carbodiimida mediante el proceso de extrusión.

De acuerdo a los resultados FTIR y XPS, los materiales grafénicos presentaron grupos oxigenados característicos del óxido de grafeno. Por otro lado, las reacciones de funcionalización se llevaron a cabo de una manera diferente a la esperada, injertándose en la red hexagonal del grafeno el átomo de nitrógeno, incursionando en nuevas rutas de tratamiento químico para las hojas de óxido de grafeno.

Con la espectroscopía Raman, se confirmó la presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$  y por tanto, un decremento en los dominios  $sp^2$  (característicos de la estructura grafítica), al aumentar la relación ID/IG. Lo anterior dio paso a la incorporación de heteroátomos en la estructura y aparición de defectos.

Los resultados obtenidos por DRX para los nanomateriales y nanocompositos mostraron las señales características esperadas. El número de láminas del óxido de grafeno y de los materiales funcionalizados se encontró entre 4 y 5. Este valor está dentro del rango reportado en la bibliografía, el cual debe ser menor a 10. En el caso de los materiales compuestos, los picos DRX se presentaron a ángulos  $2\theta \sim 20.5^\circ$  y  $23.5^\circ$  correspondientes a la fase cristalina  $\alpha$  del nylon 6,6. Además, se determinó el índice de cristalinidad de las muestras así como el tamaño del cristal, siendo este menor al adicionar el refuerzo.

La estabilidad térmica de los materiales se mantuvo para la mayoría de las muestras, obteniéndose una temperatura alrededor de los  $375^\circ\text{C}$  para la pérdida del 10% de peso y una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para la pérdida de peso del 50%.

En base a los resultados de DMA, el módulo de almacenamiento se incrementó para todas las muestras, a excepción de PA/GO09, el cual estuvo ligeramente por debajo del valor del polímero puro. La temperatura de transición vítrea aumentó en casi todos los materiales alcanzándose incrementos de hasta de  $11.6$  y  $10.6^\circ\text{C}$  para las muestras PA/GO09 y PA/GOEDAC06, respectivamente.

Mediante a DSC, se observó que las temperaturas de fusión permanecieron inalteradas con la adición de los refuerzos. Respecto a las temperaturas de cristalización, estas aumentaron considerablemente obteniéndose incrementos de hasta casi 9 °C para PA/GOEDAC09. También se estimó el porcentaje de cristalinidad, siendo esta propiedad mayor en los materiales compuestos.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los ensayos de tensión, se observó un aumento del módulo de Young en todas las muestras, presentándose el mayor incremento en el PA/GOAPTS09. Los bloques de muestras PA/GOATPS y PA/GOEDAC mostraron un comportamiento similar al ir aumentando el módulo con el contenido de refuerzo. Los valores de resistencia tensil no variaron significativamente respecto al nylon 6,6. La elongación al quiebre se vio disminuida con la adición del nanorelleno, restándole ductilidad al polímero. Este comportamiento ha sido reportado para varios sistemas polímero/grafeno y polímero/óxido de grafeno.

Por último, en base a los resultados de los ensayos de impacto, a bajas concentraciones de GO y GOEDAC se obtuvieron valores ligeramente superiores al del polímero. Esta propiedad fue disminuyendo conforme se incrementó la concentración para los materiales PA/GO mientras que para los funcionalizados con la carbodiimida, los valores se mantuvieron muy cercanos al del nylon 6,6, siendo este bloque de materiales el que presentó mejor comportamiento a la resistencia al impacto. En el caso de los compositos PA/GOAPTS, el valor más alto se obtuvo con la concentración de 0.9% peso.

La innovación de este estudio consistió en la evaluación de propiedades de cristalinidad, termomecánicas y mecánicas de nanocompositos PA66/GO y PA66/GO funcionalizado mediante la técnica de mezclado en fundido (extrusión). Para nuestro conocimiento no se han reportado trabajos en donde se evalúen y comparen dichas propiedades para materiales compuestos de nylon 6,6 reforzados con óxido de grafeno, óxido de grafeno funcionalizado con agente silano y funcionalizado con la carbodiimida mediante la técnica de procesamiento antes mencionada. Además, en base a la caracterización química de los nanomateriales grafénicos, se propone una nueva forma de reacción.

## **Bibliografía**

- [1] A. J. Glover, M. Cai, K. R. Overdeep, D. E. Kranbuehl, H. C. Schniepp, In situ Reduction Of Graphene Oxide in Polymers, *Macromolecules*, 2011.
- [2] J. Wu, G. Huang, H. Li, S. Wu, Y. Liu, J. Zheng, Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content, *Polymer* 54 (2013) 1930-1937.
- [3] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1350-1375.
- [4]<http://www.fierasdelaingenieria.com/la-importancia-del-grafeno-en-la-revolucion-de-la-aviacion-y-del-sector-aeroespacial/>
- [5]<https://www.seas.es/blog/automatizacion/el-grafeno-propiedades-caracteristicas-y-aplicaciones/>
- [6] <http://www.infografeno.com/aplicaciones-del-grafeno>
- [7] <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC24/10%20grafeno.html>
- [8] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules* 2010, 43, 6515-6530.
- [9] [http://www.wikiwand.com/es/%C3%93xido\\_de\\_grafito](http://www.wikiwand.com/es/%C3%93xido_de_grafito)
- [10] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>
- [11] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Composites Science and Technology* 72 (2012) 1459-1476.
- [12] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *The Royal Society of Chemistry* 2010, 39, 228-240.
- [13] G. Odian, Principles of polymerization, Fourth edition, Ed. Wiley-Interscience, 2004. 1, 32-34, 98, 99.
- [14] <https://www.textoscientificos.com/polimeros/clasificacion>
- [15] <https://adicionalaquimica.wordpress.com/2012/04/02/clasificacion-de-los-polimeros/>

- [16] S. C. Roh, J. Kim, C. K. Kim, Characteristics of nylon 6,6/nylon 6,6 grafted multi-walled carbon nanotube composites fabricated by reactive extrusion, *Carbon* 60 (2013) 317-325.
- [17] [http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/nylon/Nylon\\_file/page0002.htm](http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/nylon/Nylon_file/page0002.htm)
- [18] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Blonch, *Polymer handbook*, Fourth edition, 1998. V/161.
- [19] C. E. Carraher Jr., *Polymer Chemistry, Seventh Edition*, 2008. 106, 237.
- [20] A. Nopparut, T. Amornsakchai, Influence of pineapple leaf fiber and its surface treatment on molecular orientation in, and mechanical properties of, injection molded nylon composites, *Polymer Testing* 52 (2016) 141-149.
- [21] G. Martínez, H. Salavagione, Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades, *Revista Iberoamericana de polímeros* Martínez y Salavagione.
- [22] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, Editorial McGraw Hill, Quinta edición, 2001. 297, 298, 314-316, 435, 580-583, 592-596, 864-866, 870-874.
- [23] <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21684/Capitulo2.pdf>
- [24] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, Third edition. 14, 15, 463.
- [25] [http://cambioclimaticoenergia.blogspot.mx/2014\\_06\\_01\\_archive.html](http://cambioclimaticoenergia.blogspot.mx/2014_06_01_archive.html)
- [26] A. C. Ferrari<sup>1</sup>, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology*, 2013.
- [27] N. S. Saenko, The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: experiment and theory, *Physics Procedia* 23 (2012) 102-105.
- [28] H. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*, Segunda edición, 2, 4, 74, 103-107.
- [29] [https://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa\\_diferencial\\_de\\_barrido](https://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido)
- [30] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*, Ed. Cambrian Printers, 2000. 5, 6, 141.

- [31] C. W. Macosko, *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Ed. Wiley-VCH, 1994. 181, 183.
- [32] D. R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tercera edición, Ed. International Thomson Editores, 1998. 130-138, 143-145.
- [33] Hoja de seguridad Ultramid A3K FC Aqua uncoloured polyamide.
- [34] Product information Ultramid A3K PA66.
- [35] Z. Dai, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene with Microwave, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 9384-9389.
- [36] V. García-Martínez, Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, Tesis de maestría, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, 2013.
- [37] Z. Li, R. Wang, R. J. Young, L. Deng, F. Yang, L. Hao, W. Jiao, W. Liu, Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites, *Polymer* 54 (2013) 6437-6446.
- [38] F. Navarro-Pardo, *Cristalización de nanocompositos poliméricos de nylon: efecto de la incorporación de nanotubos de carbono y grafeno funcionalizados químicamente*, Tesis de doctorado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, 2013.
- [39] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [40] P. L. Shah, Developing Critical Extrusion Parameters for Nylon 6, Nylon 66, and Nylon 46 Polyamide from the Rheology Data, *Polymer Engineering and Science*; Mid-May 1994; 34, 9; ProQuest Central pg. 759.
- [41] ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [42] ASTM D256 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.

- [43] N. H. Kim, T. Kuila, J. H. Lee, Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 1349.
- [44] A. Paydayesh, A. Arefazar, A. Jalaliarani, A morphological study on the migration and selective localization of graphene in the PLA/PMMA blends, *Journal of Applied Polymer*, 2016.
- [45] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res* (2008) 1: 273-291.
- [46] <https://es.wikipedia.org/wiki/Piridinio>
- [47] <https://es.wikipedia.org/wiki/2-piridona>
- [48] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, Simultaneous Nitrogen-Doping and Reduction of Graphene Oxide, *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 15939–15944
- [49] L. Muller-Guerrini, M. C. Branciforti, T. Canova, R. E. Suman-Bretas, Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers With Different Molecular Weights, *Materials Research*, Vol. 12, No. 2, 181-190, 2009.
- [50] C. Fernández-Barranco, A. E. Koziol, M. Drewniak, A. Yebra-Rodríguez, Termodifracción de Rayos X para el Estudio de la Estabilidad Térmica de Nanocomposites Sepiolita/Poliamida66, workshop “Mineralogía Aplicada”.
- [51] A. Suzuki, Y. Chen, T. Kunugi, Application of a continuous zone-drawing method to nylon 66 fibres, *Polymer* Vol. 39 No. 22, pp. 5335–5341, 1998.
- [52] F. Navarro-Pardo, G. Martínez-Barrera, A. L. Martínez-Hernández, V. M. Castaño, J. L. Rivera-Armenta, F. Medellín-Rodríguez, C. Velasco-Santos, Effects on the Thermo-Mechanical and Crystallinity Properties of Nylon 6,6 Electrospun Fibres Reinforced with One Dimensional (1D) and Two Dimensional (2D) Carbon, *Materials* 2013, 6, 3494-3513.
- [53] F. Navarro-Pardo, A. L. Martínez-Hernández, V. M. Castaño, J. L. Rivera-Armenta, F. J. Medellín-Rodríguez, G. Martínez-Barrera, C. Velasco-Santos, Influence of 1D and 2D Carbon Fillers and Their Functionalisation on Crystallisation and Thermomechanical Properties of

Injection Moulded Nylon 6,6 Nanocomposites, Journal of Nanomaterials, Volume 2014, Article ID 670261, 13 pages.

[54] K. Liao, S. Aoyama, A. A. Abdala, C. Macosko, Does Graphene Change Tg of Nanocomposites? Macromolecules, 2014, 47, 8311–8319.

[55] K. Liao, S. Aoyama, A. A. Abdala, C. Macosko, Supporting information, Does Graphene Change Tg of Nanocomposites? Macromolecules, 2014, 47, 8311–8319.

[56][http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas\\_de\\_DSC.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf)

[57] S. Cheng, X. Chen, Y. Grace Hsuan, C. Y. Li, Reduced Graphene Oxide-Induced Polyethylene Crystallization in Solution and Nanocomposites, Macromolecules, 2011.