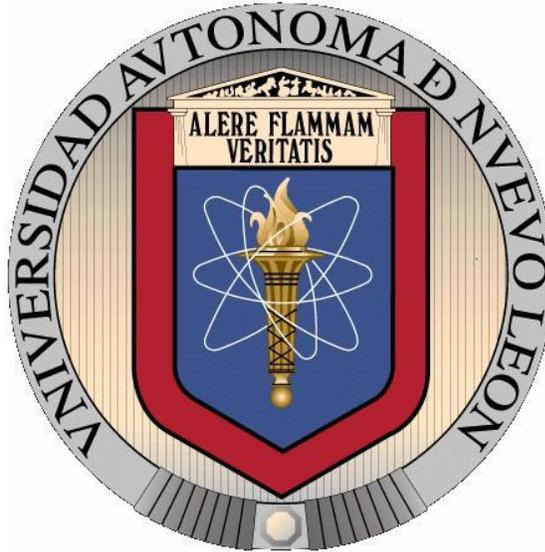


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**COMPORTAMIENTO ELÁSTICO Y MORFOLÓGICO DE
COMPOSITES POLIPROPILENO/GRAFENO**

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

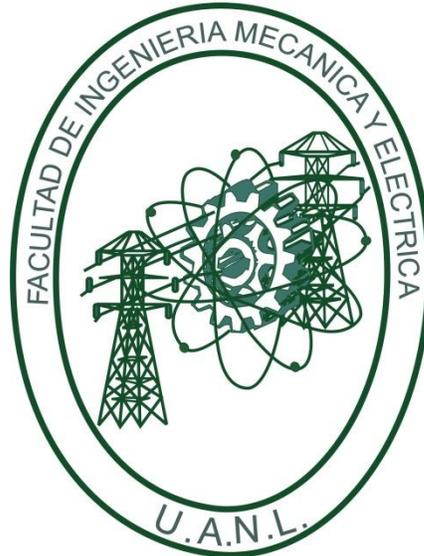
POR:

ING. MAYRA IVETH LLAMAS HERNÁNDEZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

MARZO 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**COMPORTAMIENTO ELÁSTICO Y MORFOLÓGICO DE
COMPOSITES POLIPROPILENO/GRAFENO**

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

POR:

ING. MAYRA IVETH LLAMAS HERNÁNDEZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

MARZO 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Comportamiento elástico y morfológico de composites polipropileno/grafeno" realizada por la Ing. Mayra Iveth Llamas Hernández sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar



Revisor
Dr. Martín Edgar Reyes Melo

Revisor
Dr. Juan Francisco Luna Martínez

Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de estudios de posgrado

A MIS PADRES

Rómulo Llamas y Guadalupe Hernández

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, por todas las palabras de fuerza y fe que me han brindado. Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos

GRACIAS *Papá*, GRACIAS *Mamá*

A MIS HERMANOS

Por todo su apoyo a lo largo de mi carrera, por mantenernos siempre unidos y por siempre tender la mano al otro en los momentos adversos

GRACIAS *David, Diana y Sandra*

A Saúl, Aarón y Jacqueline

Por esa alegría que contagian a diario

GRACIAS

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por el apoyo económico brindado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y al Doctorado en Ingeniería de Materiales por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A l'École Polytechnique de l'Université de Montréal por haberme abierto las puertas y permitirme realizar el trabajo experimental de este proyecto.

Al Doctor Carlos Alberto Guerrero Salazar por aceptar dirigirme a lo largo de mi tesis, por darme la oportunidad de conocer un nuevo panorama de la investigación científica, por sus valiosos comentarios y consejos sobre este proyecto.

Al Dr. Edgar Reyes Melo por haberme brindado sus conocimientos y su tiempo para la culminación de este proyecto.

Al Profesor Pierre Carreau y Abdellah Aji por aportarme sus sabios conocimientos y consejos a lo largo mi estancia en l'École Polytechnique.

A la Dra. Beatriz Cristina López Walle por despertar mi interés en la investigación científica, por sus valiosos consejos, enseñanzas y amistad brindada.

A cada uno de los profesores que forman parte del programa doctoral en ingeniería de materiales y con los que tuve la suerte de cursar, por sus conocimientos transmitidos pacientemente.

A mis compañeros de generación por su apoyo, y por los buenos momentos que pasamos durante estos dos años.

A mi familia y amigos que me han apoyado incondicionalmente.

El sendero que debe recorrerse hacia la adquisición de conocimiento y el desarrollo personal está lleno de gratos momentos y de vez en cuando tropiezos de los cuales hay que sabernos levantar. Todas las experiencias vividas han sido más fáciles gracias a tu compañía. **Gracias Antonio Elizondo.**

ÍNDICE

RESUMEN	2
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	7
2.1 ALOTROPÍA DEL CARBONO.....	7
2.1.1 GRAFITO Y DIAMANTE	7
2.1.2 FULLERENOS	9
2.1.3 NANOTUBOS DE CARBONO	9
2.1.4 GRAFENO	10
2.1.4.1 PROPIEDADES.....	11
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO.....	12
2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO POR EXFOLIACIÓN	12
2.2.1.1 MÉTODO DE LA CINTA ADHESIVA	12
2.2.1.2 EXFOLIACIÓN DIRECTA DE GRAFITO	13
2.2.1.3 EXFOLIACIÓN A PARTIR DE ÓXIDO DE GRAFITO (GO).....	13
2.2.2 SÍNTESIS DE GRAFENO POR CRECIMIENTO EN SUPERFICIES.....	15
2.2.2.1 CRECIMIENTO EPITAXIAL	15
2.2.2.2 DEPOSICIÓN QUÍMICA POR VAPOR	16
2.3 COMPOSITES POLÍMERO/GRAFENO	18
2.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMPOSITES POLÍMERO/GRAFENO	19
2.3.1.1 MÉTODOS DE DISPERSIÓN NO-COVALENTE	19
2.3.1.1.1 MÉTODO DE MEZCLA EN SOLUCIÓN.....	19
2.3.1.1.2 MÉTODO DE MEZCLA POR FUSIÓN	21
2.3.1.1.3 MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN IN-SITU	21
2.3.1.2 MÉTODO DE DISPERSIÓN COVALENTE	22
2.4 ASPECTOS GENERALES DEL POLIPROPILENO	23
2.5 POLIÓXIDO DE ETILENO.....	27
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.1 MATERIAL UTILIZADO	28
3.2 SÍNTESIS DE GRAFENO.....	29
3.2.1 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	29
3.2.2 REDUCCIÓN QUÍMICA.....	30
3.2.3 CARACTERIZACIÓN.....	31
3.2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	31

3.2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	32
3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS POLIPROPILENO/GRAFENO.....	32
3.3.1 MEZCLA POR FUSIÓN	32
3.3.2 MEZCLA EN SOLUCIÓN + MEZCLA POR FUSIÓN	33
3.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITOS POLIPROPILENO/GRAFENO	34
3.3.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	34
3.3.3.2 PRUEBAS REOLÓGICAS.....	35
3.3.3.3 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)	36
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	37
4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO.....	37
4.1.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	37
4.1.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	39
4.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO	
4.1.2.1 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	41
4.1.2.2 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.....	44
4.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO	41
4.2 COMPOSITOS POLIPROPILENO/GRAFENO.....	45
4.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	45
4.2.1.1 COMPOSITOS OBTENIDOS POR MEZCLA POR FUSIÓN.....	46
4.2.1.2 COMPOSITOS OBTENIDOS POR MEZCLA EN SOLUCIÓN + MEZCLA POR FUSIÓN.....	47
4.2.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	49
4.2.2.1 COMPOSITOS OBTENIDOS POR MEZCLA POR FUSIÓN.....	49
4.2.2.2 COMPOSITOS OBTENIDOS POR MEZCLA EN SOLUCIÓN + MEZCLA POR FUSIÓN.....	50
4.2.3 ANALISIS MECÁNICO DINÁMICO PARA LOS COMPOSITOS	57
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
LISTA DE FIGURAS	65
LISTA DE TABLAS	65

RESUMEN

El reforzamiento de propiedades mecánicas de polímeros con grafeno se ha convertido en objeto de estudio de muchos científicos debido a que la baja densidad, bajo costo y fácil procesamiento de los polímeros puede combinarse con las excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas del grafeno, para así de esta manera satisfacer necesidades particulares de una aplicación. Sin embargo, obtener una dispersión homogénea del grafeno en la matriz polimérica es el principal reto para el reforzamiento óptimo de los polímeros. Teniendo en mente lo anterior, en este trabajo se estudió el potencial de utilizar grafeno como reforzante de las propiedades mecánicas en materiales composites poliméricos, específicamente utilizando polipropileno isotáctico (iPP) como matriz.

Los composites fueron desarrollados adicionando el grafeno en la matriz de polipropileno por dos diferentes métodos. El primero de ellos es el método de “mezcla por fusión”, en el cual se utilizó alta temperatura (180°C) para llevar al polipropileno a su estado de flujo y esfuerzos cortantes para dispersar el grafeno dentro de la matriz polimérica. El segundo se llevó a cabo en dos etapas. La primera de ellas parte de “mezcla en solución”, donde se formó un primer compuesto en solución acuosa basado en un precursor de grafeno (óxido de grafeno) y polióxido de etileno (PEO) y se sometió a un proceso de reducción química. En la segunda etapa, el primer compuesto obtenido, fue incorporado vía “mezcla por fusión” en la matriz de polipropileno.

La síntesis de grafeno se llevó a cabo partiendo de la oxidación de grafito, seguido de una exfoliación ultrasónica y por último una reducción química, utilizando “hidrosulfito de sodio” como agente reductor. Se seleccionó en este trabajo de investigación a este agente reductor con la finalidad de evitar el uso de sustancias altamente tóxicas, reactivas y de difícil manipulación, como la

hidracina. El proceso de reducción mediante hidrosulfito de sodio, es un método antiguo utilizado en la industria textil [1]. En la actualidad, se están realizando investigaciones empleando este agente reductor [1], al considerarlo con el suficiente potencial para llevar a cabo la síntesis de grafeno a grandes escalas. Al grafeno obtenido por este método también se le denomina “óxido de grafeno reducido (RGO)”. Ambos términos son utilizados en el presente trabajo. La caracterización del grafeno fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Por medio de TEM se obtuvieron imágenes en las que se sugiere, de acuerdo con resultados anteriormente reportados en la literatura [2-5], la presencia de morfologías de láminas de grafeno apiladas. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante XRD mostraron ausencia de picos de difracción, en comparación con el difractograma característico del grafito, este resultado sugiere la existencia de láminas exfoliadas de grafeno en la muestra analizada.

Las propiedades mecánicas fueron estudiadas realizando pruebas reológicas en modo oscilatorio, por medio de un equipo de análisis mecánico dinámico (DMA) y un reómetro con geometría de placas paralelas. De acuerdo con los resultados de DMA, se encontró que existe un mejor reforzamiento mecánico de la matriz polimérica para el caso particular de composición PP/PEO 2%wt /Grafeno 0.5%wt, presentando un incremento en el módulo elástico ($\Delta G'$) con respecto al polipropileno en estado puro de 741 MPa (361%) a una temperatura de 30°C. Este compuesto fue obtenido por el método de mezclado en solución, utilizando un polímero soluble en agua (PEO) como vía de compatibilización, sin embargo es posible visualizar situaciones especiales para cada uno de los materiales a diferentes composiciones.

En las imágenes obtenidas por microscopía óptica se hace evidente que aún es necesario proponer mejores rutas de compatibilización con el fin de lograr una buena dispersión y consecuentemente un mejor reforzamiento.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales reforzados son ampliamente utilizados hoy en día gracias a que se ha logrado la conjugación propicia de las propiedades que presentan los materiales en su estado puro, necesarias para una aplicación específica. [6]

Los polímeros presentan una gran cantidad de propiedades excepcionales, tales como tenacidad, buena elongación, fáciles de procesar, ligeros y bajo costo. Sin embargo, comparándolos con los materiales cerámicos y metálicos, la debilidad de los polímeros está asociada a su baja rigidez y su alta permeabilidad a los gases y solventes, entre otros aspectos. Lo anterior sugiere el desarrollo de actividades de investigación encaminadas a mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, sin embargo, en algunas aplicaciones también podría ser ventajoso mejorar la conductividad eléctrica y térmica [7]. Composites poliméricos basados en negro de carbono, grafito, silicatos y nanotubos de carbono han sido utilizados para cubrir este tipo de desventajas [8].

A partir de su descubrimiento en el año 2004 por los científicos Andre Geim y Konstantin Novoselov, el grafeno ha atraído muchísima atención debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas. Estas propiedades presentan un futuro muy prometedor para aplicaciones tales como dispositivos nanoelectrónicos, sensores, nanocomposites, capacitores y almacenadores de hidrógeno, entre otras [4]. Una de las aplicaciones más prometedoras de este material (grafeno) es en el desarrollo de nuevos materiales composites a base de polímero [3].

El grafeno es una lámina plana (2D) de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en una red hexagonal. Es químicamente similar a los nanotubos de carbono y estructuralmente análogo a las capas de silicato [2].

Estudios recientes muestran que las láminas de grafeno podrían ser utilizadas como una vía factible y económica de sustituir a los nanotubos de carbono [9].

Debido a las excelentes propiedades que presenta el grafeno, un importante objeto de estudio en la actualidad es el de encontrar la manera de aprovechar al máximo estas propiedades para el reforzamiento de matrices poliméricas. Los principales desafíos para esta aplicación son; la producción de láminas de grafeno en cantidades necesarias para la fabricación de composites poliméricos y la dispersión adecuada de dichas láminas en las matrices poliméricas.

Actualmente se han desarrollado diferentes métodos para la producción de grafeno en grandes cantidades con la finalidad de cubrir su aplicación en composites poliméricos. Métodos como la exfoliación directa del grafito [9], exfoliación y reducción química a partir de una solución acuosa de óxido de grafito [9] o exfoliación y reducción térmica a partir de óxido de grafito seco [8]. Todas ellas basan la producción de láminas de grafeno a partir de grafito o sus derivados, lo cual ofrece significantes ventajas económicas con respecto a otros métodos debido a que el grafito se encuentra en la naturaleza y tiene una muy alta producción anual [8].

Otro aspecto a considerar en la producción de composites base grafeno es que las propiedades de éste dependen ampliamente de su método de síntesis. En la actualidad se sigue investigando sobre métodos de producción de láminas de grafeno libres de defectos perjudiciales para las propiedades finales.

Lograr una dispersión homogénea de grafeno en polímeros polares, tales como Poli-metil-metacrilato(PMMA), Poli-acrilo-nitrilo (PAN) Poli-óxido de etileno (PEO), se ha conseguido mediante el método de mezclado en solución, el cuál es una estrategia ideal cuando estos polímeros pueden ser disueltos en el

mismo solvente polar que las láminas de grafeno o en algún precursor de grafeno[2].

En polímeros no polares como el polipropileno, material utilizado como matriz en este trabajo de investigación, lograr una dispersión homogénea de las láminas de grafeno continúa en proceso de investigación.

El estudio de la morfología a nivel microscópico o de las interacciones superficiales entre la matriz polimérica y el material reforzante contribuye a determinar si se requiere la utilización de algún compatibilizante para la mejora de la dispersión de los reforzantes.

Se plantea como objetivo de este proyecto el de explorar el potencial de utilizar láminas de grafeno como material de refuerzo en una matriz de polipropileno.

Se presentan como metas específicas las siguientes:

- Conocer las propiedades reológicas del compuesto polipropileno/grafeno
- Estudiar la morfología de los composites con el fin de evaluar la dispersión de los reforzantes en la matriz polimérica a fin de proponer rutas de mejora de la dispersión.

Se propone como hipótesis que, 1) la incorporación de bajas concentraciones de grafeno en una matriz de polipropileno produce mejoras considerables en las propiedades mecánicas con respecto a la matriz de polipropileno en estado puro. 2) La incorporación de Poli-óxido de etileno como compatibilizante, produce una mejor dispersión del grafeno en la matriz de PP, lo que ocasiona un mayor reforzamiento mecánico en comparación con los composites en los que no es utilizado compatibilizante.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 ALOTROPÍA DEL CARBONO

El carbono es un elemento químico ampliamente estudiado a través de los años. Resulta fundamental en biología y medicina, así como también en la producción de energía y la conservación del medio ambiente. A través de sus composites, forma parte de numerosos materiales de gran importancia en nuestra vida cotidiana. La síntesis del carbono en las estrellas constituye una etapa básica por la cual se forman muchos otros átomos [10]

El Carbono puede estar presente en muchas formas, entre las más comunes tenemos por ejemplo: grafito y diamante. Estos dos alótropos del carbono comparten la misma química, pero tienen diferente estructura cristalina, razón por la cual presentan propiedades muy distintas entre sí.

2.1.1 GRAFITO Y DIAMANTE

El alótropo de carbono más común es el grafito, el cual presenta una estructura laminar. En una lámina los átomos de carbono están enlazados mediante enlaces covalentes y solo existen interacciones débiles de tipo van der Waals entre las láminas adyacentes. Por otro lado, el diamante posee una estructura en donde los átomos de carbono están unidos de manera que forman una red tridimensional.

Mientras que el diamante es uno de los minerales más duros, altamente abrasivo y excelente aislante eléctrico, el grafito es suave y quebradizo, lubricante y excelente conductor eléctrico.

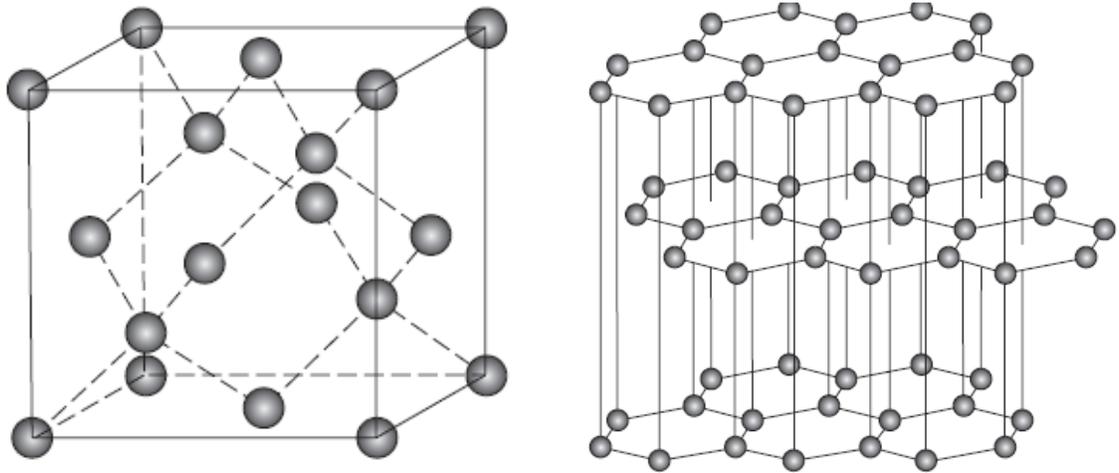


Figura 1.- (a) Celda unitaria de la estructura cristalina del diamante. **(b)** Estructura del grafito [6].

En la estructura cristalina del diamante, cada átomo de carbono está enlazado a otros cuatro en direcciones tetraédricas, formando un cubo en donde hay átomos en cada vértice, en el centro de las caras y cuatro átomos más de carbono al interior del cubo (**figura 1a**). Se cree que los diamantes naturales se formaron desde hace millones de años cuando concentraciones de carbono puro fueron sujetas por el manto de la tierra a una gran presión y calor. El mayor uso de los diamantes es en el maquinado de piezas industriales para corte, trituración o taladrado. Se ha encontrado que al agregar pequeñas cantidades de partículas de boro a los diamantes, éstos se convierten en semiconductores. Hoy en día esos diamantes dopados son utilizados para fabricar transistores [11]

En el caso del grafito, cada átomo está enlazado a otros tres formando hexágonos. Las láminas están de manera que en la vertical coinciden en posición los átomos de láminas alternas (**figura 1b**).

2.1.2 FULERENOS

Otra forma del carbono la constituyen los fulerenos, la cual es considerada la forma más exótica del carbono [11]. Los primeros fulerenos descubiertos consisten en una molécula de sesenta átomos de carbono (C_{60}) con una forma similar a la de balón de fútbol. Fueron descubiertos en los años ochenta, presentes en el hollín de carbono que se forma por descarga de arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. Posteriormente fueron descubiertos fulerenos de moléculas más grandes, tales como C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} . Estos alótropos de carbono presentan defectos heptagonales, es decir sustitución de anillos hexagonales por anillos de 5 carbonos. Por ejemplo, la estructura C_{60} contiene 12 heptágonos y 20 hexágonos. Mientras mayor sea la molécula de fulereno, menor será la proporción de heptágonos a hexágonos. La estructura de un fulereno C_{60} se muestra en la **figura 2**.

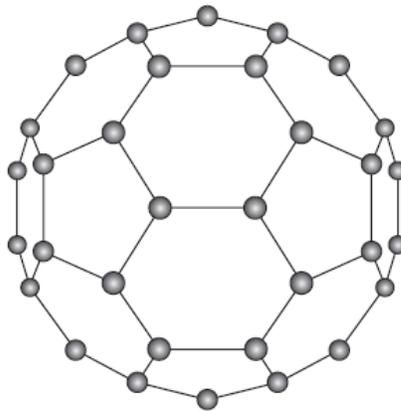


Figura 2.- Estructura de una molécula C_{60} [6]

2.1.3 NANOTUBOS DE CARBONO

En los años noventa se descubrieron los nanotubos de carbono, los cuales son láminas simples de anillos hexagonales de grafito enrollado en forma de tubo cilíndrico [11]. Fueron descubiertos en 1991 como un subproducto de la síntesis de los fulerenos, éstos han atraído mucha atención debido a sus excelentes

propiedades físicas. Al igual que los fullerenos, el defecto principal de los nanotubos de carbono es la sustitución de anillos hexagonales por anillos en forma de pentágono, sin embargo, estos defectos resultan en una curvatura positiva, causando que el tubo se curve hacia adentro similar a la forma de una herradura [11]. Existen dos tipos de nanotubos de carbono, los nanotubos de carbono simples (SWNT), un nanotubo de carbono de este tipo es una lámina simple de anillos hexagonales de carbono en forma de cilindro y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), los cuales concentran de 2 a 30 láminas concéntricas. La **figura 3** muestra la estructura de un nanotubo de carbono de lámina simple.

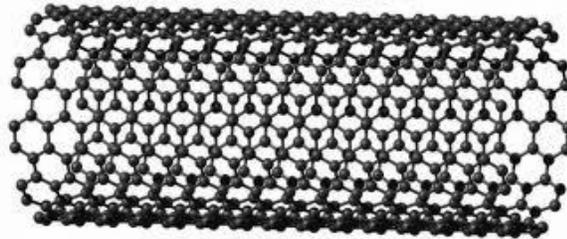


Figura 3.- Estructura de un nanotubo de carbono de lámina simple.

2.1.4 GRAFENO

En el año 2004 Andre Geim y Konstantin Novoselov descubrieron que es posible exfoliar el grafito en láminas individuales por medio del método de la “cinta adhesiva” (scotch tape method), el cual consiste en “dibujar” con una pieza de grafito y exfoliarlo con una cinta adhesiva hasta obtener una lámina “aislada”, de esta manera fue descubierto el grafeno.

El término “grafeno” fue recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) para reemplazar el uso del término “láminas de grafito” que se veía poco adecuado en la investigación de láminas simples, debido a que la estructura apilada en tres dimensiones (3D) es

definida como “grafito”. La definición del grafeno está dada como una lámina simple de átomos de carbono de dos dimensiones, la cual es el bloque de construcción básico de todos los materiales gráfiticos, por ejemplo, fulerenos, nanotubos de carbono, grafito [9], como se muestra en la **figura 4**. Sin embargo, en la realidad estos alótopos de carbono (grafito, fulerenos, nanotubos de carbono) no son sintetizados partiendo del grafeno [8].

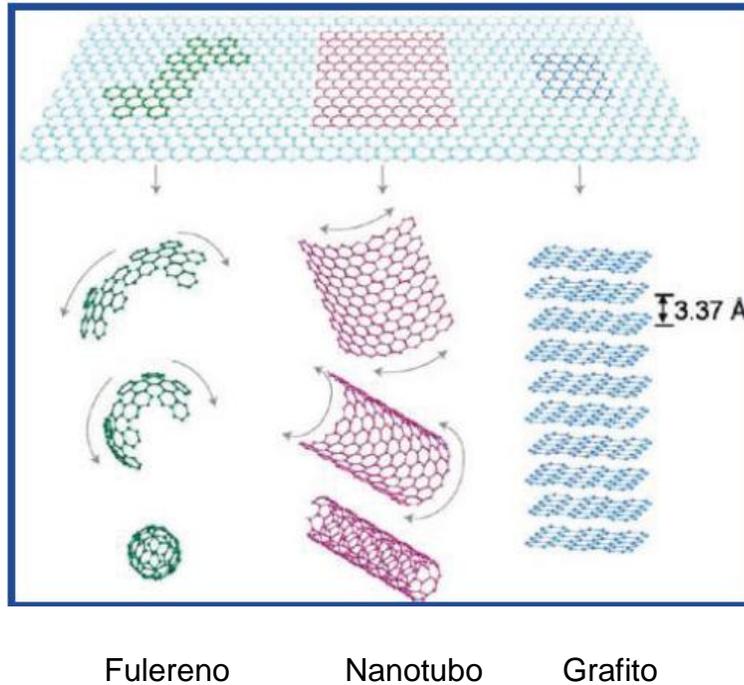


Figura 4.-Grafeno; lámina plana (2D) de átomos de carbono enlazados en una red hexagonal, el cuál es el bloque de construcción básico de los materiales gráfiticos (Grafito, fulerenos, nanotubos de carbono) [8].

2.1.4.1 PROPIEDADES

Desde su descubrimiento, el grafeno ha atraído una gran atención debido a sus excelentes propiedades físicas, incluyendo las electrónicas que son únicas; alta movilidad de electrones, incluso a temperatura ambiente ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [9], conductividad térmica excepcional ($5,000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [9] y propiedades mecánicas con un módulo de Young de 1 TPa [4,9]. Estas propiedades los hacen muy

prometedores para aplicaciones como almacenadores de energía: baterías, súper capacitores y almacenadores de hidrógeno [4,9]; como componentes nanoelectrónicos y sensores. Una de sus aplicaciones más prometedoras es en el desarrollo de materiales composites, utilizando como matriz materiales poliméricos [3].

El método de la “cinta adhesiva”, también llamado “exfoliación micro-mecánica”, aportó el primer espécimen de grafeno al cual le midieron experimentalmente sus propiedades, descubriendo así sus sorprendentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas. Las propiedades de los materiales base grafeno son muy sensibles al número de las láminas de grafeno presentes [9], extendiéndose sus propiedades destacadas a grafenos bi-lámina y multi-lámina [4]. Sin embargo, producir láminas individuales de grafeno a grandes escalas y libres de defectos continúa siendo todo un reto aunque, recientemente, se han reportado muchos trabajos para sintetizar grafeno a grandes escalas, tales como crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC) y reducción química de óxido de grafito [8,9].

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO

Como se mencionó anteriormente, el grafeno puede ser exfoliado de cristales de grafito o de derivados de grafito, como el óxido de grafito. También se puede hacer crecer láminas de grafeno directamente sobre una superficie, método de crecimiento epitaxial, como la superficie de carburo de silicio (SiC) o por deposición química de vapores (CVD).

2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO POR EXFOLIACIÓN

2.2.1.1 MÉTODO DE LA CINTA ADHESIVA

En este método de exfoliación micro-mecánica, el grafeno se separa de los cristales de grafito utilizando una cinta adhesiva. Después de la primera exfoliación, varias láminas de grafeno se quedan en la cinta adhesiva. Por medio de repetidas descamaciones se obtiene grafeno en láminas individuales.

Posteriormente, la cinta se “pega” a un sustrato y el pegamento se disuelve. Por este método se obtienen láminas simples de grafeno o grafeno de pocas láminas (grafeno multi-lámina).

Como se mencionó anteriormente, el método de la “cinta adhesiva” es el primer método reportado para la síntesis de grafeno. Sin embargo, a pesar de que la complejidad de este método es relativamente baja y de que se obtienen láminas de grafeno de alta calidad, con un bajo índice de defectos, este método no resulta favorable para obtener grandes cantidades de grafeno tal y como lo demandan algunas aplicaciones en los composites poliméricos.

2.2.1.2 EXFOLIACIÓN DIRECTA DE GRAFITO

La exfoliación directa del grafito tiene un gran potencial para producir grafeno en láminas simples o multi-lámina en grandes cantidades que podrían ser utilizadas en composites poliméricos [8].

Este método se basa en la disolución de grafito en un solvente orgánico con energía superficial similar a la del grafito [12]. La solución se somete a ultrasonido por varios cientos de horas [13], centrifugándose posteriormente con el objeto de separar las láminas exfoliadas de las no exfoliadas.

A pesar del potencial de este método como una vía factible para la síntesis de láminas de grafeno a grandes escalas, la disolución del grafito en disolventes peligrosos, tales como ácido clorosulfónico, y el costo de removerlos debido al alto punto de fusión de éstos, es una limitante para esta metodología [8].

2.2.1.3 EXFOLIACIÓN A PARTIR DE ÓXIDO DE GRAFITO (GO)

Actualmente, éste es el método más prometedor para la producción de grafeno a gran escala; está basado en la reducción y exfoliación del óxido de grafito. Este material fue preparado por primera vez hace 150 años por Brodie [3,8,14], algunas variantes de este método son la de Staudenmaier [3,8,14,17] y la de Hummers [2,3,8,14-16], en las cuales se obtiene el óxido de grafito mediante el uso de agentes oxidantes agresivos tales como nitrito de sodio (NaNO_2), clorato

de potasio (KClO_3), o permanganato de potasio (KMnO_4) respectivamente, en presencia de ácido nítrico (HNO_3) o su mezcla con ácido sulfúrico (H_2SO_4).

En la superficie del óxido de grafito se crean grupos reactivos funcionales del tipo hidroxilo, carbonilo, peróxido, epóxico, etc. [3,8,9,14] lo que permite que aquel sea altamente hidrofílico. Gracias a esto, las láminas del óxido de grafito pueden ser exfoliadas fácilmente sometiéndolo a ultrasonido dentro de una solución acuosa. A las láminas exfoliadas de óxido de grafito se les denomina ÓXIDO DE GRAFENO (GO), el cual se comporta como aislante eléctrico, siendo además térmicamente inestable [8].

Para recuperar las propiedades del grafeno, se tiene que reducir ahora el óxido de grafeno, obteniéndose lo que se conoce como ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, RGO.

La reducción puede ser realizada por dos diferentes rutas: reducción química o reducción térmica. La primera se realiza mediante un agente reductor químico, como la hidracina, dimetil-hidracina, hidroquinona o hidrosulfito de sodio, entre otros. El grado de la reducción depende de varios factores, entre ellos el tipo de agente reductor utilizado, el tiempo de reducción, etc. El tratamiento químico invasivo de oxidación inevitablemente genera defectos estructurales [9] al no poderse remover totalmente los grupos funcionales creados en la oxidación. Estos defectos estructurales pueden disminuir las propiedades características del grafeno libre de defectos.

Por otra parte, la reducción térmica se realiza calentando óxido de grafito seco a $1,000^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera de gas inerte por 30 segundos. La exfoliación tiene lugar cuando la presión generada por el CO_2 formado debido a la descomposición de los grupos epóxicos e hidroxilos del óxido de grafito excede las fuerzas de van der Waals que mantienen las láminas apiladas. El método de reducción térmica tiene la ventaja de que la exfoliación y la reducción se hacen en esta misma etapa. La exfoliación deja defectos estructurales causados por

la pérdida de carbonos en forma de CO_2 , lo que puede disminuir las propiedades características del grafeno libre de defectos.

La **figura 5** muestra un diagrama esquemático de cómo se producen láminas de grafeno durante el proceso de síntesis a partir de óxido de grafito y posteriormente, reducción química.



Figura 5.- Diagrama esquemático de la síntesis de grafeno mediante óxido de grafito y reducción química.

2.2.2 SÍNTESIS DE GRAFENO POR CRECIMIENTO EN SUPERFICIES

El crecimiento sobre superficies puede ocurrir de dos diferentes maneras: utilizando el carbono ya existente en el sustrato (crecimiento epitaxial) o adhiriendo el carbono por deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD).

2.2.2.1 CRECIMIENTO EPITAXIAL

El grafeno puede prepararse simplemente calentando y enfriando cristales de carburo de silicio (SiC) [18]. Cuando un sustrato de SiC se calienta al vacío, los átomos de silicio subliman del sustrato. El silicio removido deja una superficie de átomos de carbono que se reagrupan en forma de láminas. El espesor de éstas depende del tiempo y la temperatura a la que se lleve a cabo

el proceso. La formación de unas pocas láminas de grafito a una temperatura de 1,200°C, normalmente requiere de pocos minutos [9]. El crecimiento del grafeno comienza en muchas locaciones diferentes simultáneamente, formando “islas” de grafeno separadas entre sí (**figura 6**). Por lo tanto el grafeno no es perfectamente homogéneo, debido a los defectos o a los límites de grano del carburo de silicio.

La calidad del grafeno obtenido por este método es menor a la obtenida por medio de la exfoliación del grafito o de óxido de grafito, a excepción de que el grafeno se origine y crezca en un monocristal. En este caso, el tamaño de las láminas homogéneas de grafeno estará limitado por el tamaño del cristal utilizado. Otros sustratos metálicos utilizados para producir grafeno por este método son: Iridio, Níquel, Cobre.

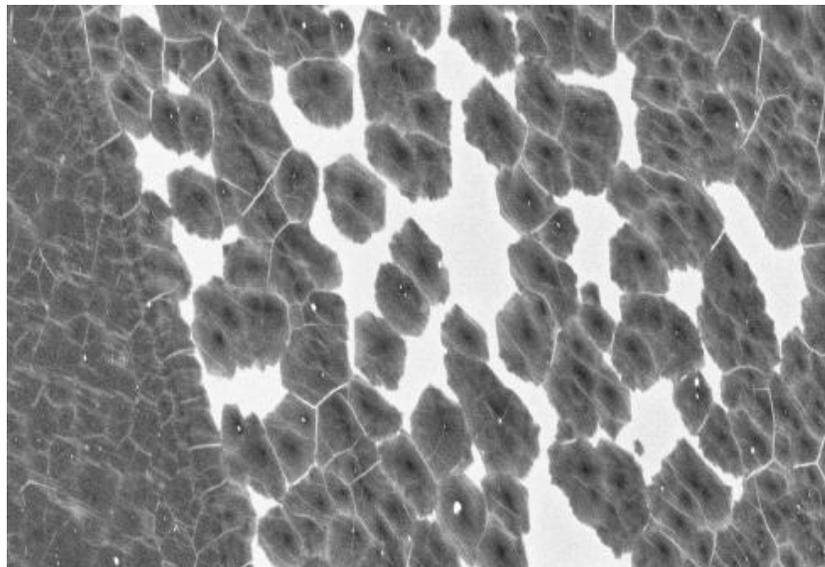


Figura 6.- Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de grafeno sobre una lámina de cobre. Es posible observar las “islas” formadas por el grafeno en diferentes locaciones. [19].

2.2.2.2 DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR

Éste es un proceso en el cual un sustrato se expone a atmósferas de composites gaseosos, los cuales se descomponen en la superficie del

substrato, permitiendo así el crecimiento de una lámina en ella, mientras que los subproductos se evaporan. Esto se logra calentando la muestra, ya sea por filamento o por plasma.

Se hace crecer grafeno mediante la exposición de una película de Níquel a una mezcla de hidrógeno(H_2), metano (CH_4) y argón(Ar) a temperaturas por debajo de los $1,000^\circ C$. El metano se descompone, evaporándose el hidrógeno; el carbono empieza a difundir en la película de Níquel, similar al proceso de carburación. Posteriormente, el material se enfría en una atmósfera de Ar. Conforme el material se enfría, el carbono precipita en la superficie del substrato de Níquel, comenzando así a crecer láminas de grafeno.

La velocidad de enfriamiento del material determinará el espesor de las láminas de grafeno precipitadas en la superficie de Níquel. Si el enfriamiento es muy rápido se obtendrá una pequeña cantidad de carbono precipitado. Si el enfriamiento se realiza a velocidades medias se obtendrán láminas de grafeno, pero si el enfriamiento es muy lento, no habrá átomos de carbono en la superficie, ya que éstos quedarán dispersos dentro del Níquel (**figura 7**).

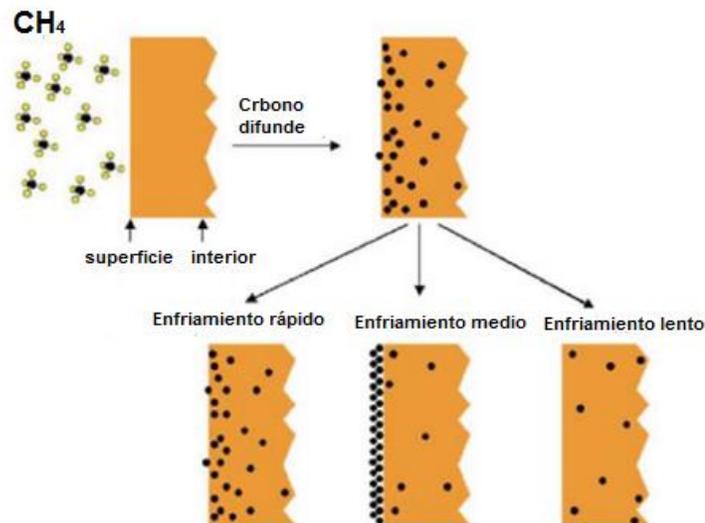


Figura 7.- Efecto de la velocidad de enfriamiento en la formación de las láminas de grafeno por CVD. [20]

2.3 COMPOSITOS POLÍMERO/GRAFENO

En la actualidad se encuentra en la literatura científica una gran cantidad de trabajos de investigación en donde se usa el grafeno para producir composites polímero/grafeno similares a los composites polímero/nanotubos de carbono. Si bien las propiedades mecánicas que presentan los nanotubos de carbono son comparables con aquellas del grafeno, este último posee mejores propiedades eléctricas y térmicas, así como también una mayor área superficial específica [8], por lo que se le considera mejor reforzante que los nanotubos de carbono.

Por lo anterior, el uso del grafeno como reforzante de matrices poliméricas ha atraído un gran interés últimamente, ya que existe una amplia gama de aplicaciones en donde se requieren polímeros conductores de electricidad, con alta resistencia mecánica, retardantes de flama, entre otras [21]. Sin embargo, el mejoramiento de las propiedades físicas en cualquier composite depende en gran medida de la dispersión del reforzante dentro de la matriz y de las interacciones interfaciales entre éstos.

Teniendo esto último en mente, podemos enumerar como principales retos para explotar todo el potencial de los composites polímero/grafeno a los siguientes:

1. Conocer las interacciones interfaciales entre matriz y refuerzo [9,20].
2. Obtener una buena dispersión del material reforzante dentro del polímero [4,7-9,20]; debido a la gran área superficial de las láminas de grafeno, éstas forman aglomeraciones con mucha facilidad e incluso llegan a agregarse de nuevo mediante interacciones de Van der Waals [22].
3. Controlar los defectos estructurales del grafeno que se obtienen en el proceso de síntesis a grandes escalas [9].

Las matrices poliméricas que se han utilizado para mejorar sus propiedades físicas con la incorporación de grafeno son principalmente: poli-óxido de etileno (PEO), alcohol poli-vinílico (PVA), ácido poli-acrílico (PAA), quitosán, acetato poli-vinílico (PVAc), poliacrilamida (PAM), poliestireno (PS), poli-metil-

metacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliuretano (PU), polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET) [20].

2.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMPOSITOS POLÍMERO/GRAFENO

Uno de los métodos más utilizados en la dispersión de grafeno como reforzante de una matriz polimérica es el denominado “método de dispersión no covalente”, en donde la matriz interactúa con el reforzante a través de interacciones débiles, tales como fuerzas de van der Waals. Sin embargo, otro método cuyo uso está teniendo un crecimiento importante es el “método de dispersión covalente”, el cual se enfoca en el anclaje de grupos funcionales en la superficie del grafeno para promover enlaces más fuertes con la interface del polímero [3].

El principio básico de estos métodos de síntesis se resume en los siguientes puntos.

2.3.1.1 MÉTODOS DE DISPERSIÓN NO-COVALENTE

Los métodos de dispersión no-covalente se fundamentan en la unión del grafeno con la matriz polimérica a través de interacciones “ π - π ” o interacciones de van der Waals. Una de las ventajas de sintetizar composites polímero-grafeno por este método es que las interacciones débiles presentes mantienen las propiedades electrónicas intrínsecas del grafeno, a diferencia de la síntesis por dispersión covalente, en la cual se crean defectos estructurales en el grafeno al introducir grupos funcionales que crearán los enlaces covalentes.

Los métodos de mezcla por fusión, mezcla en solución y polimerización in-situ son considerados métodos de dispersión no covalente.

2.3.1.1.1 MÉTODO DE MEZCLA EN SOLUCIÓN

En este método, la síntesis de composites poliméricos se lleva a cabo cuando la matriz y el refuerzo son solubles en solventes comunes, por ejemplo, agua, acetona, cloroformo, tolueno, entre otros [9]. Se han reportado buenos resultados siguiendo esta técnica de síntesis para composites polipropileno –

grafeno en solución con xileno [23], . Además de polióxido de etileno/óxido de grafeno [7] y Polivinil alcohol/óxido de grafeno en solución acuosa [1]. Composites polímero/óxido de grafeno pueden ser transformadas en su correspondiente compuesto polímero/grafeno mediante reducción química [21]. Para homogenizar la dispersión de las láminas de grafeno, se busca que las cadenas de polímero intercalen entre las láminas exfoliadas, para lo cual se somete la solución a agitación intensa, por lo general agitación ultrasónica, lo que da como resultado un composite exfoliado.

Es importante remarcar que entre mayor sea la exposición de la solución a ultrasonido, existe la posibilidad de que se produzcan defectos en las láminas de grafeno, tales como el rompimiento de éstas, generando una disminución del área superficial y de la relación de aspecto (proporción entre su ancho y altura), lo cual puede afectar las propiedades finales del compuesto [9].

Este método en solución se puede realizar con grafeno o con algún precursor como el óxido de grafeno. Debido a que este último es altamente hidrofílico, puede formar una solución acuosa con polímeros polares. Se han reportado composites formados de esta manera con poli-óxido de etileno [7,8] y alcohol poli-vinílico[1,8]. Como se comentó anteriormente, la conductividad eléctrica del composite puede restaurarse vía reducción química del óxido de grafeno, aún en presencia del polímero [1].

En el método de mezcla en solución, ya sea con óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido (RGO), las láminas pueden tender a aglomerarse durante la evaporación de los solventes, resultando en una distribución no homogénea de éstas en la matriz polimérica. La dispersión puede ser controlada al controlar el tiempo de evaporación [9]. La síntesis de los composites polímero/grafeno puede ser seguida por mezcla por fusión para mejorar aún más la dispersión del grafeno en la matriz del polímero.

Este método tiene como ventaja que se obtiene una dispersión más homogénea en comparación con el método de mezcla por fusión, debido a la intercalación

de las cadenas poliméricas entre las láminas de grafeno, lo cual disminuye la posibilidad de aglomeraciones y de interacciones entre las láminas que puedan crear re-agregaciones entre ellas. La desventaja es que el uso de solventes y su posterior evaporación lo convierten en un método costoso, además de que algunos solventes a utilizar pueden ser nocivos para la salud o el medio ambiente.

2.3.1.1.2 MÉTODO DE MEZCLA POR FUSIÓN

En la técnica de mezcla por fusión se utiliza alta temperatura y esfuerzos cortantes para dispersar el reforzante dentro de la matriz polimérica. La alta temperatura lleva al polímero a su estado de flujo, permitiendo la fácil dispersión e intercalación de las láminas de grafeno. El proceso se realiza mediante extrusión o por mezclado intensivo[24].

El proceso de mezclado por fusión es menos efectivo en la dispersión de las láminas de grafeno que el método de mezcla en solución. Además, la baja densidad del grafeno pulverizado vuelve difícil su colocación dentro de las máquinas de mezclado. Sin embargo, este método es considerado actualmente como el más atractivo a nivel industrial para la síntesis de los composites polímero/grafeno ya que permite su producción a gran escala, tanto para polímeros polares, como no polares [8]; también es más económico debido a que evita el uso de solventes.

Se han preparado composites siguiendo este método con materiales como el poli-ácido láctico (PLA)/grafeno, poli-etilen-tereftalato (PET)/grafeno, poliuretano (TPU)/grafeno [21].

2.3.1.1.3 MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN IN-SITU

Esta técnica de síntesis parte de la dispersión de grafeno en una solución del monómero, seguida por la polimerización de este último. Usando esta técnica se ha reportado la síntesis de composites con enlaces covalentes entre el reforzante y la matriz polimérica, pero también materiales que no generan

dichos enlaces; entre estos últimos podemos citar los composites con matriz de poli-metil-metacrilato (PMMA)[3], polipropileno[9], polietileno y polipirrol [3].

Los composites poliméricos con grafeno como reforzante y preparados vía polimerización in situ presentan mayor nivel de dispersión que aquellos preparados por el método de mezcla por fusión [9].

Composites preparados con óxido de grafito en una matriz de polipropileno han mostrado una dispersión homogénea, según resultados reportados en investigaciones previas [9].

2.3.1.2 MÉTODO DE DISPERSIÓN COVALENTE

Con esta técnica se producen reacciones químicas que provocan el anclaje de grupos funcionales, tales como grupos amino, o carboxilo, en la superficie de las láminas de grafeno y que tienen la tarea de enlazarse covalentemente con las mismas. Sin embargo, la reacción covalente crea defectos en las láminas [8,9], rompiendo la conformación sp^2 de los enlaces de los átomos de carbono y consecuentemente, las propiedades mecánicas y eléctricas decrecen dramáticamente [25].

Los grupos funcionales agregados se adhieren a la superficie a través de interaccionar con los grupos funcionales (-OH,-COOH,-CO) presentes en gran cantidad en el óxido de grafeno o remanentes en el óxido de grafeno reducido (RGO). Un ejemplo de este método es el reportado previamente por Fang M. y cols. [41], donde se sintetizó un iniciador de polimerización del poliestireno (PS) enlazado covalentemente con la superficie del grafeno. La funcionalización consistió en tratar el grafeno con 2-(4-aminofenil) etanol y nitrito de isoamilo (para la formación de sales diazonio), posteriormente se hizo reaccionar con 2-bromopropionil bromuro, y por último el producto resultante fue utilizado como iniciador para la polimerización del estireno vía polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP, por sus siglas en inglés) [9]. Ver figura 8). Finalmente, el material obtenido fue disuelto en tolueno y mezclado con poliestireno puro para obtener composites PS/grafeno [9,24,42]

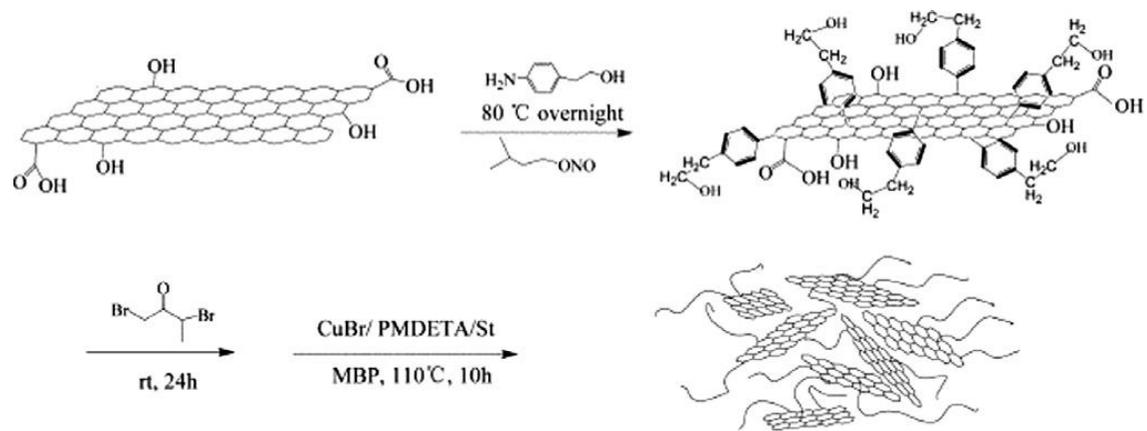


Figura 8.- Diagrama esquemático de la síntesis de grafeno funcionalizado con poliestireno [9].

2.4 ASPECTOS GENERALES DEL POLIPROPILENO

El polipropileno es un polímero termoplástico semi-cristalino que se produce mediante la polimerización del monómero propileno (figura 9), el cuál es un subproducto del refinamiento del petróleo. Es un hidrocarburo insaturado que se encuentra dentro de la clasificación de las poliolefinas debido a la presencia de enlaces dobles de carbono [26].

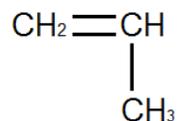


Figura 9.-Monómero propileno

Fue desarrollado a principios de los años 1950's por Ziegler y Natta y comenzó a manufacturarse comercialmente desde mediados de los años 1960's. En la síntesis del polipropileno, el monómero se hace reaccionar con un metal de transición, usualmente tricloruro de titanio (TiCl_3) y con un compuesto organometálico, típicamente trietilaluminio, que funcionan como catalizadores para iniciar la polimerización (X en la reacción de la figura 10), de este modo las moléculas de propileno pueden adherirse secuencialmente a partir de la

reacción entre el grupo funcional metálico que produce un enlace insaturado del monómero propileno [27].

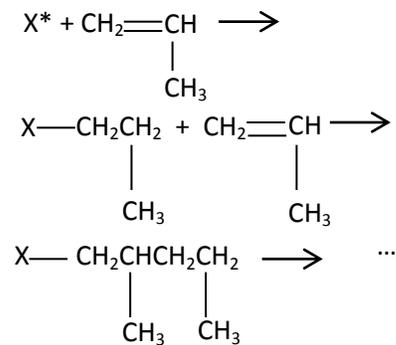


Figura 10.- Esquema de la polimerización del polipropileno.

El polipropileno puede ser isotático, sindiotático o atático, dependiendo de la orientación de los grupos metilo unidos a la cadena principal. En el polipropileno isotático, la forma más comercial, los grupos metilo se encuentran todos en la misma configuración y en el mismo lado de la cadena polimérica. En este caso, los arreglos regulares y repetitivos del polipropileno isotático dan lugar a un alto grado de cristalinidad, lo que da como resultado una mejoría en las propiedades mecánicas, comparadas con aquellas que presentan las formas sindiotática y atática.

En el polipropileno sindiotático, los grupos metilo están posicionados exactamente en configuración opuesta relativa a la cadena polimérica (o alternada), este material es menos rígido que el polipropileno isotático pero tiene mayor resistencia al impacto.

En el polipropileno atático, los grupos metilo tienen una orientación aleatoria con respecto a la cadena principal. Debido a su estructura irregular, el polipropileno atático tiene la más baja cristalinidad y resulta en un material amorfo y pegajoso utilizado principalmente en adhesivos.

Las cantidades de segmentos atácticos, isotácticos y sindiotácticos son determinadas por los catalizadores utilizados y las condiciones de polimerización.

La figura 11 muestra los tres diferentes tipos de tacticidad que puede presentar el polipropileno.

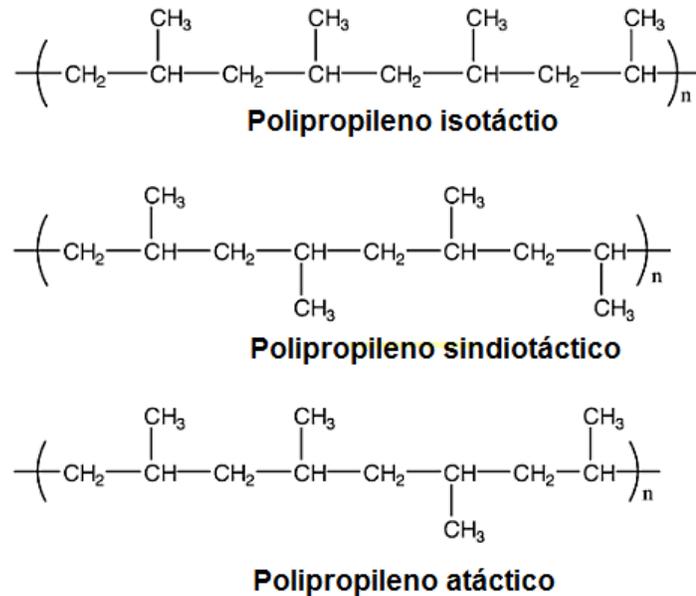


Figura 11.- Representación del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico.

La mayoría de los polipropilenos comercialmente disponibles son predominantemente isotácticos, con pequeñas cantidades de segmentos atácticos.

Por medio de los catalizadores Ziegler-Natta, la reacción de polimerización puede ser altamente “estereoespecífica”, significando esto que las moléculas de propileno que se adhieren a la cadena de polímero lo hacen sólo siguiendo una orientación particular, obteniendo polipropileno con un muy alto porcentaje de isotacticidad.

En general, las propiedades del polipropileno están controladas por la distribución de peso molecular, el peso molecular promedio, el grado de cristalinidad, la orientación de las cadenas y por el tipo de tacticidad presente.

Por ejemplo, los polímeros isotácticos, debido al gran orden cristalino, generalmente tienen alta resistencia y son químicamente más resistentes que los polímeros atácticos.

Los polímeros isotácticos comerciales tienen un punto de fusión que varía entre 160 y 166°C, dependiendo del grado de cristalinidad del material. Un polipropileno sindiotáctico presenta temperaturas de fusión alrededor de los 130° C.

Las temperaturas de uso común del polipropileno se encuentran generalmente entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, lo cual explica la resistencia y la rigidez debida a la región cristalina en combinación con la tenacidad de la parte amorfa a estas temperaturas.

El polipropileno exhibe muchas otras propiedades benéficas como baja densidad (0.9 g/cm³), fácil procesamiento, reciclabilidad, además de bajo costo y fácil obtención debido al aumento constante en la utilización de combustibles, lo cual lo convierte en un material muy versátil.

Se considera como desventaja su relativamente alta temperatura de transición vítrea, lo que ocasiona que se vuelva frágil y quebradizo a temperaturas $\leq 5^{\circ}\text{C}$. Por ejemplo, para el polipropileno isotáctico utilizado en el desarrollo de esta investigación, la Tg se encuentra alrededor de los 0°C.

Comercialmente, el polipropileno se produce como homopolímero y copolímero, dependiendo de las propiedades deseadas. Los copolímeros se utilizan para aplicaciones en los que se requiere reducir la temperatura de fusión o en las que se requiera mayor resistencia al impacto a bajas temperaturas, ya que también reducen la temperatura de transición vítrea. El homopolímero contiene solamente monómeros de propileno en la cadena, los cuales proveen rigidez y tenacidad pero exhiben baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. El polipropileno copolímero contiene dos o más diferentes tipos de monómeros en la cadena, comúnmente se copolimeriza con etileno. Existen dos tipos de copolímeros de polipropileno: aleatorios y de bloque.

El efecto de la copolimerización aleatoria es similar al efecto de incrementar la atacticidad y son utilizados en botellas, empaques para productos refrigerados y contenedores flexibles. Los copolímeros de bloque se utilizan principalmente en aplicaciones con requerimientos de alta resistencia al impacto como en aplicaciones automotrices.

2.5 POLIÓXIDO DE ETILENO (PEO)

La síntesis del PEO inicia en Alemania desde principios de los años 1940's. Este polímero es capaz de cristalizar espontáneamente desde su estado fundido o bien en solución, esto debido a la ausencia de carbonos asimétricos, como se puede notar en su estructura[29] (figura 12).

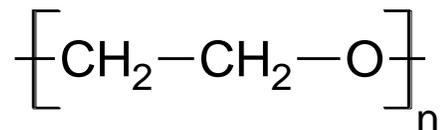


Figura 12.- Fórmula representativa del poli-óxido de etileno

El poli-óxido de etileno es un polímero termoplástico sintetizado por el método de polimerización aniónica. [28].

Polímeros con la misma estructura pero de bajo peso molecular ($M_w < 1,000$ g/mol) son usualmente llamados Poli-etilenglicol, mientras que los polímeros de pesos moleculares mayores ($M_w > 1,000$ g/mol) son llamados Poli-óxido de etileno.

El poli-óxido de etileno se encuentra comercialmente disponible en un amplio rango de pesos moleculares (comúnmente 100,000-8,000,000 g/mol). Es un material soluble en agua, semi-cristalino, con un rango de temperatura de fusión de 57-73°C y con una temperatura de transición vítrea alrededor de los -60°C.

Sus principales aplicaciones son en la estabilización de dispersiones, en la encapsulación de medicamentos, como funcionalizador de superficies, entre otras [28].

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL UTILIZADO

Se seleccionó como matriz polimérica para el desarrollo de este trabajo al Polipropileno isotáctico (*i-PP*). Este polímero, como ya se dijo anteriormente, es uno de los termoplásticos más utilizados debido a sus bien balanceadas propiedades físicas y mecánicas, fácil procesamiento y características de reciclaje las cuales, combinadas con su bajo costo, lo hacen un material muy versátil [30,31]. El nombre comercial del *i-PP* utilizado es Profax6523, adquirido de la compañía Basell, el cual es un homopolímero con una densidad de 0.90 g/cm³ (23°C) y peso molecular promedio en peso de $M_w = 82,700$ g/mol.

Para producir el material reforzante se siguieron varias etapas, en la primera se utilizó grafito en polvo con tamaño de partícula promedio de 20 micrómetros, el cual se oxidó usando permanganato de potasio (KMnO₄), nitrato de sodio (NaNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98%, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e hidróxido de sodio (NaOH). En una segunda etapa, se redujo el óxido para recuperar el grafeno, usando como agente reductor hidrosulfito de sodio (Na₂S₂O₄).

Para compatibilizar el refuerzo con la matriz polimérica se utilizó poli-óxido de etileno (PEO) con un peso molecular de $M_w = 600,000$ g/mol. Todos los materiales mencionados anteriormente fueron adquiridos a Sigma Aldrich.

3.2 SÍNTESIS DE GRAFENO

El grafito es un material muy abundante y de fácil obtención [8], además de que puede ser exfoliado en solución acuosa, es decir, separar su estructura laminar en láminas individuales, debido a su alta hidrofilia; esto es una gran ventaja, ya que evita el uso de solventes costosos, difíciles de remover y manipular.

3.2.1 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El primer paso para obtener las láminas individuales de grafito, o grafeno, es oxidándolo, para lo cual se siguió el método de Hummer's modificado [2,15], el cual consiste en mezclar en un vaso de precipitado conteniendo 150 mililitros de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 6 gramos de polvo de grafito y 3 gramos de Nitrato de Sodio ($NaNO_3$), agitándolos magnéticamente. Como medida de seguridad, se mantiene la temperatura alrededor de $0^\circ C$ a través de un baño de hielo.

Sin dejar de agitar y midiendo constantemente la temperatura de la mezcla, se agregan progresivamente 18 gramos de permanganato de potasio ($KMnO_4$), evitando que la suspensión exceda los $20^\circ C$.

Al agregar en su totalidad el ($KMnO_4$), el vaso de precipitado se retira del baño de hielo. Al llegar la mezcla a los $35^\circ C$ se estabiliza alrededor de esa temperatura con una variación de $\pm 3^\circ C$; la agitación se mantiene por 2 horas más. Conforme el tiempo transcurre, es notorio el progreso de la reacción evidenciándose con una disminución en la efervescencia de la mezcla.

Al término de las 2 horas de mezclado, el contenido del recipiente se disuelve en 840 mililitros de agua destilada. Posteriormente, se agrega gradualmente una solución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno para remover el permanganato y el dióxido de magnesio residuales. Finalmente, la mezcla se lava con agua caliente y se filtra al vacío tres veces, utilizando embudo y papel filtro Whatman No.1, cualitativo.

Del procedimiento anterior se obtiene una pasta de color café oscuro, la cual presumiblemente es óxido de grafito.

Debido a que el óxido de grafito es un material hidrofílico, se disuelve fácilmente en agua, pudiendo ser exfoliado en láminas individuales con relativa facilidad al someter a ultrasonido dicha solución. Por lo tanto, la pasta de color café oscuro se disolvió en 2 litros de agua destilada y se sometió a ultrasonido por 15 minutos, formándose una suspensión coloidal. Para este fin, se utilizó un dispositivo de ultrasonido modelo UIP 1000hd.

Debido a que aún después de someter la suspensión a ultrasonido pudiesen haber quedado láminas no exfoliadas, la suspensión coloidal fue sometida a un proceso de centrifugación a 4000 r.p.m. a temperatura ambiente. Las láminas de óxido de grafito no exfoliadas tienen una mayor densidad que las exfoliadas, por lo que con el proceso de centrifugación sedimentarán. La parte no sedimentada contiene las láminas exfoliadas de óxido de grafito denominadas *óxido de grafeno*.

Mediante un proceso de goteo, la suspensión acuosa de óxido de grafeno se colocó cuidadosamente en substratos de vidrio, para posteriormente ser sometida a un proceso de secado al vacío a 80°C durante 24 horas. De esta manera se obtuvieron películas de óxido de grafeno.

3.2.2 REDUCCIÓN QUÍMICA

La solución reductora fue preparada disolviendo 1.25 gramos de hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y 5 gramos de hidróxido de sodio (NaOH) en 100 mililitros de agua destilada (12.5 mg/ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – 50 mg/ml NaOH) a 60°C. La solución fue mezclada mediante agitación magnética durante una hora, manteniéndose a 60°C.

A continuación, los substratos de vidrio con las películas de óxido de grafeno se sumergieron en la solución reductora, siempre a 60°C, por 15 minutos. A medida que el proceso de reducción avanza, el material toma un color más oscuro.

Al término del tiempo establecido, el material cambia de color marrón claro a negro. También es posible notar que el óxido de grafeno reducido se desprende del substrato de vidrio hidrofílico y flota en la superficie de la solución reductora. Debido a la naturaleza hidrofílica del óxido de grafeno, el fenómeno de desprendimiento aparentemente indica un cambio de polaridad de hidrofílico a hidrofóbico. [1] (figura 13). Se ha reportado [1-5] que el grafeno presenta poca afinidad con el agua, por lo que, este cambio de polaridad pudiese ser una evidencia de que la conversión de GO a grafeno.

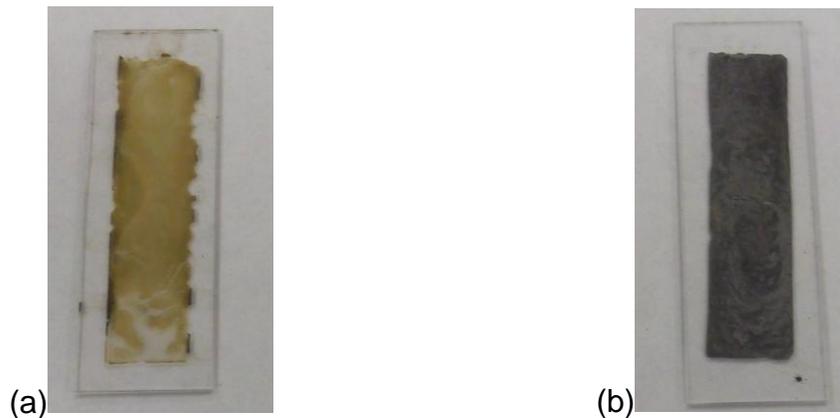


Figura 13. Se puede apreciar el cambio de color del material de (a) amarillo antes de la reducción a (b) negro después de la reducción.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN

3.2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las láminas de grafeno se observaron al microscopio siguiendo la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), para lo cual se usó un equipo JEOL JEM-2100F operado con un voltaje de aceleración de 200kV.

Para la preparación de la muestras, se mezclaron en un recipiente de vidrio 0.1 mililitro de etanol por cada 0.1 miligramo de grafeno. Para obtener una mezcla homogénea, se colocó el recipiente de vidrio bien cerrado en una máquina de ultrasonido por 30 minutos. Después de esto, la mezcla grafeno-etanol se tornó

obscura y homogénea. Inmediatamente después se colocó una gota de la mezcla directamente en la rejilla de soporte y se dejó secar.

Este método de caracterización se llevó a cabo con la finalidad de obtener imágenes representativas de la morfología del material sintetizado, presumiblemente en “láminas de grafeno exfoliadas”.

3.2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La estructura del material sintetizado se analizó por difracción de rayos X (XRD). En esta técnica, se hace incidir un haz de rayos X sobre un material sólido, los cuales se dispersan en todas direcciones; normalmente, la mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por los otros átomos. Sin embargo, algunos rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos, en vez de ser eliminados, se ven reforzados, conociéndose esto como el fenómeno de difracción.

En este experimento se utilizó un difractómetro X'Pert Pro con fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm). Las muestras fueron escaneadas a una velocidad de $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$. La muestra tomada fue una porción del grafeno obtenido en forma de película.

3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS POLIPROPILENO/GRAFENO

Los composites con matriz de polipropileno y grafeno dispersado como refuerzo se obtuvieron por dos diferentes vías: mezcla por fusión y mezcla en solución seguida de mezcla por fusión. En este último método se forma un primer compuesto en solución acuosa basado en un precursor del grafeno y óxido de polietileno (PEO), el cual se reduce químicamente y se incorpora vía fusión a la matriz de polipropileno.

3.3.1 MEZCLA POR FUSIÓN

Siguiendo este método se realizaron composites de dos diferentes concentraciones de grafeno: 0.1%wt y 0.5%wt, tal y como se muestra en la **Tabla 1**.

TABLA 1.-Composites desarrollados mediante el método de mezclado por fusión.

Muestra ID	Grafeno (%wt)
PP/Grafeno-0.1	0.1
PP/Grafeno-0.5	0.5

El mezclado se llevó a cabo en un mezclador intensivo de doble husillo, marca C.W. Brabender. Para la muestra PP/Grafeno-0.5, se introdujo a la cámara de mezclado, de forma gradual, 19.9 gramos de polipropileno; la cámara estaba a una temperatura de 180°C y los mezcladores rotando a una velocidad de 100rpm. Al conseguir condiciones de flujo estable, se introdujeron 0.1 gramos de grafeno en polvo, el cual fue obtenido mediante la pulverización por mortero de las láminas de grafeno, y se continuó el mezclado por 10 minutos. El proceso completo se realizó bajo una atmósfera de Nitrógeno, para evitar la oxidación y la pérdida de las propiedades del compuesto final. Para la muestra PP/Grafeno-0.1, se mezclaron 19.98 gramos de polipropileno y 0.02 gramos de grafeno, siguiéndose exactamente el mismo procedimiento ya descrito para la obtención del composite.

3.3.2 MEZCLA EN SOLUCIÓN + MEZCLA POR FUSIÓN

Debido a su gran área superficial, las láminas de grafeno tienden a agregarse, formando aglomerados de gran tamaño al momento de ser incorporadas a la matriz polimérica. Para minimizar lo anterior, se usó polióxido de etileno (PEO), polímero soluble en agua, como auxiliar en la dispersión de las láminas de grafeno dentro de la matriz de polipropileno.

Aprovechando la solubilidad en agua del polióxido de etileno y del óxido de grafeno, se fabricó una solución acuosa con los dos materiales, sometiéndola después a ultrasonido. Se disuelve en agua destilada a 80°C la cantidad

requerida de PEO de acuerdo con las especificaciones de la **Tabla 2**, hasta que se forma una solución transparente y viscosa. Posteriormente se disuelven 20 mg/mL de óxido de grafeno en agua destilada; esta última solución se añade gota a gota a la solución de PEO, manteniendo en todo tiempo agitación magnética. La solución final se sometió a ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. El material resultante se colocó en una caja Petri y se secó al vacío a una temperatura de 80°C, formándose películas, las cuales se sumergieron en la solución reductora previamente preparada mediante 1 hora. El material reducido fue pulverizado y mezclado con la matriz de polipropileno siguiendo el mismo procedimiento ya descrito de mezcla por fusión.

Siguiendo el procedimiento arriba descrito, se prepararon varios composites Polipropileno/PEO/grafeno, los cuales se describen en la Tabla 2.

TABLA 2.-Composites desarrollados mediante el método de mezclado en solución + mezclado por fusión.

Muestra ID	PP(%wt)	PEO (%wt)	Grafeno (%wt)
PP/2PEO/0.1RGO	97.9	2	0.1
PP/2PEO/0.5RGO	97.5	2	0.5
PP/5PEO/0.1RGO	94.9	5	0.1
PP/5PEO/0.5RGO	94.5	5	0.5

3.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES POLIPROPILENO-GRAFENO

3.3.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Se utilizó un microscopio óptico modelo Nikon OPTIPHOT-2, para analizar la influencia de los métodos de mezclado usados para la fabricación de los composites en lo que se refiere a la morfología y a la dispersión del refuerzo.

Las muestras se prepararon en una prensa hidráulica a una temperatura de 180°C, bajo una carga de 3 toneladas, por un tiempo de 10 minutos. Se cortaron pequeñas secciones del material con un espesor de 20 micrómetros. La captura de imágenes se realizó a diferentes aumentos y en diferentes segmentos de las muestras.

3.3.3.2 PRUEBAS REOLÓGICAS

Las propiedades viscoelásticas de los composites, en la región lineal, se evaluaron experimentalmente aplicando una deformación oscilatoria al material, midiéndose el esfuerzo. Para estas pruebas se utilizó un reómetro marca Rheometric Scientific, modelo SR-5000, con geometría de placas paralelas. Los detalles del principio de funcionamiento del equipo se detallan en el Anexo 1.

La región viscoelástica lineal se determinó para el polipropileno puro en estado fluido y para cada uno de los composites fabricados, a una temperatura de 180°C, con un barrido de esfuerzos de 10 a 10,000 Pascales. Se realizaron pruebas a dos frecuencias, $\omega=0.628$ rad/s y $\omega= 62.8$ rad/s, para conocer el comportamiento de cada material a relativamente bajas y altas frecuencias.

Las pruebas de barrido de frecuencias a esfuerzo constante, se realizaron tomando como valor de este último el esfuerzo medio encontrado dentro de los límites de la región viscoelástica lineal, a una temperatura de 180°C, y variando frecuencias desde 0.0628 y hasta 500 rad/s. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo en una atmósfera inerte de Nitrógeno gas.

Las muestras a ser utilizadas en el reómetro, discos de 25 milímetros de diámetro, se fabricaron en una prensa hidráulica operando a una temperatura de 180°C, bajo una carga de 3 toneladas por un tiempo de 10 minutos.

Para muestras sólidas, las propiedades viscoelásticas se midieron usando análisis mecánico dinámico.

3.3.3.3 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)

En estas pruebas se aplica un esfuerzo periódico al material, dentro del rango de viscoelasticidad lineal, y se mide la respuesta en deformación. Las propiedades a evaluar con esta técnica son el módulo complejo E^* , el módulo de almacenamiento E' , el módulo de pérdida E'' y el factor de pérdida, $\tan \delta$. El equipo utilizado para efectuar estas mediciones fue un analizador mecánico dinámico en modo tensión marca Perkin Elmer, modelo 8000.

La dependencia de los módulos y del factor de pérdida con la temperatura se analizó variando este último parámetro desde 25°C hasta 180°C a una razón de calentamiento de 2 °C-min⁻¹; la frecuencia permaneció constante a un valor de 0.5 Hz.

El análisis se llevó a cabo utilizando muestras de geometría rectangular con dimensiones de aproximadamente 4.9 mm de longitud, 3.9 mm de ancho y 0.28 mm de espesor. Fueron preparadas en una prensa hidráulica a una temperatura de 180°C, bajo una carga de 3 toneladas por un tiempo de 10 minutos. Las dimensiones exactas de cada muestra fueron tomadas antes de realizar el análisis.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO

4.1.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La estructura del material sintetizado, presumiblemente en “láminas de grafeno exfoliadas” o simplemente “grafeno”, fue analizada por medio de difracción de rayos X.

La **figura 16** muestra el patrón de difracción obtenido para dicho material, en el cual se puede observar la ausencia de picos de difracción; es importante remarcar que la forma de la curva obtenida es similar a los resultados que se obtienen cuando se analizan mediante esta técnica materiales amorfos, es decir, materiales que no poseen una estructura cristalina o arreglos periódicos 3-D. La **figura 17** muestra los resultados que se obtienen para el grafito, el cual se utilizó como materia prima en la síntesis de grafeno, siendo un difractograma típico de la estructura cristalina de grafito.

De acuerdo con el procedimiento para la síntesis de grafeno que fue seguido en este proyecto de investigación; el primer paso corresponde a la oxidación del grafito, el cual fue obtenido mediante el Método de Hummers modificado [2,15]. Durante el proceso de oxidación por este método se crean en la superficie del óxido de grafito grupos reactivos funcionales del tipo hidroxilo, carbonilo,

peróxido, epóxico [34], los cuales le confieren a éste la característica de ser altamente hidrofílico.

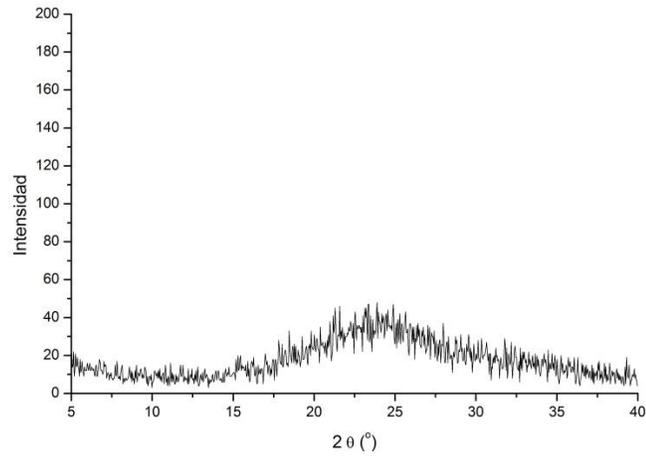


Figura 16.- Resultado de difracción de rayos X para el grafeno.

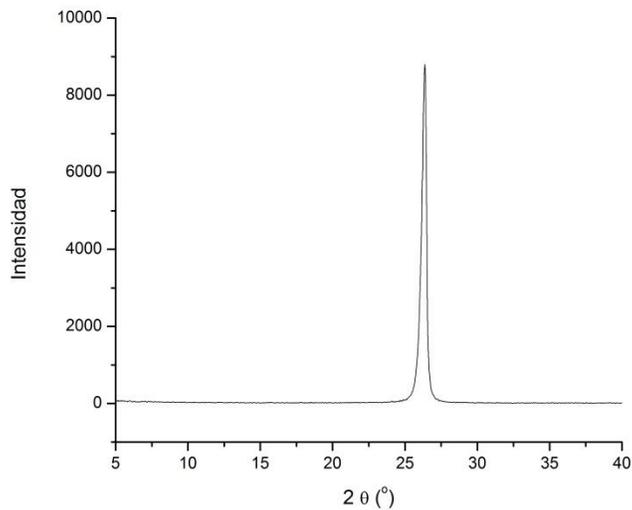


Figura 17.- Difracción de rayos X para el grafito utilizado.

Debido a los grupos funcionales anteriormente mencionados y a la avidez de intercalación de moléculas de H₂O, la distancia entre láminas aumenta y debilita

las interacciones interlaminares de van der Waals típicas del grafito en estado puro, lo que ayuda a que pueda ser fácilmente exfoliado en láminas individuales mediante agitación ultrasónica en un medio acuoso para obtener el óxido de grafeno.

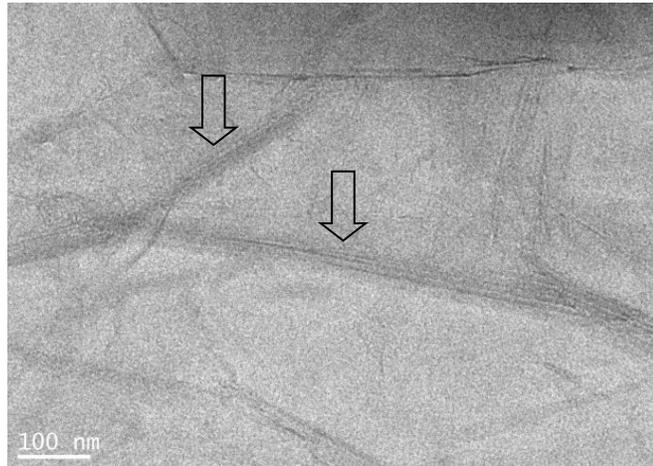
Posteriormente, el óxido de grafeno fue sometido a un proceso de reducción química, donde se presume que la mayoría de los grupos funcionales fueron removidos. De esta manera se obtuvieron las láminas de grafeno exfoliadas, sin embargo se plantea la posibilidad de reagrupación de algunas láminas debido a su gran área superficial.

La presencia de un intenso pico de difracción mostrado en la figura 17 confirma que el grafito utilizado como punto de partida para la obtención de grafeno tiene una estructura de apilamiento altamente orientado, mientras que la figura 16 no muestra ningún pico de difracción, lo cual aparentemente significa la pérdida del orden periódico de acomodación de las láminas, presentado antes de la exfoliación. De la explicación anterior se puede inferir que la razón de la ausencia de pico de difracción de la figura 16 correspondiente al material desarrollado en este proyecto con respecto al pico de difracción característico del grafito puro de la figura 17 es que el grafito fue exfoliado en grafeno de una sola lámina o grafeno multi-lámina.

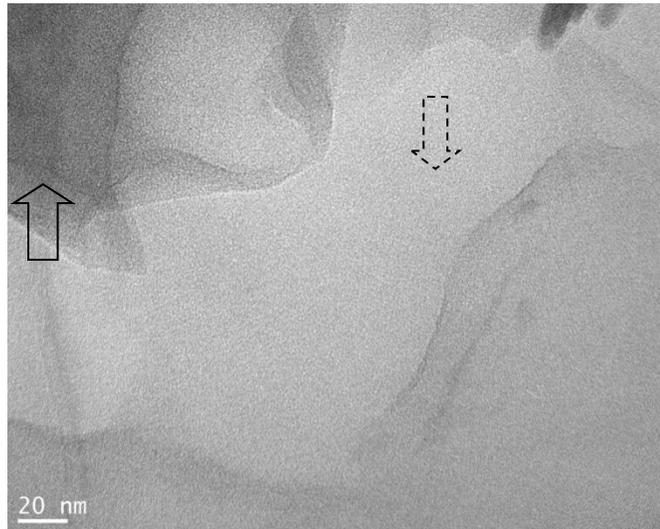
4.1.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron imágenes de la morfología del óxido de grafeno (GO) y del óxido de grafeno reducido (RGO) o simplemente grafeno.

La **figura 18a** muestra una imagen de TEM en donde es posible observar lo que suponemos son láminas de óxido de grafeno (indicado con flechas), algunas traslapadas entre sí, imagen que coincide con otras reportadas en la literatura [34].



(a)



(b)

Figura 18.- (a) Imagen de TEM para el óxido de grafeno. Es posible observar lo que suponemos son láminas de óxido de grafeno (indicado con flechas). (b) Imagen de TEM para óxido de grafeno a una resolución mayor.

La **figura 18b** corresponde a la imagen anterior pero a una resolución mayor. Aquí se presume que existió una exfoliación del grafito en láminas de grafeno individuales o con cierto grado de apilamiento. De acuerdo con el principio de

funcionamiento del TEM, basado en un haz de electrones pasando a través del espesor de la muestra analizada, se infiere que conforme las secciones de las imágenes presenten una escala de gris más intenso u oscuro, el material tiene una mayor densidad y en consecuencia mayor cantidad de láminas apiladas..

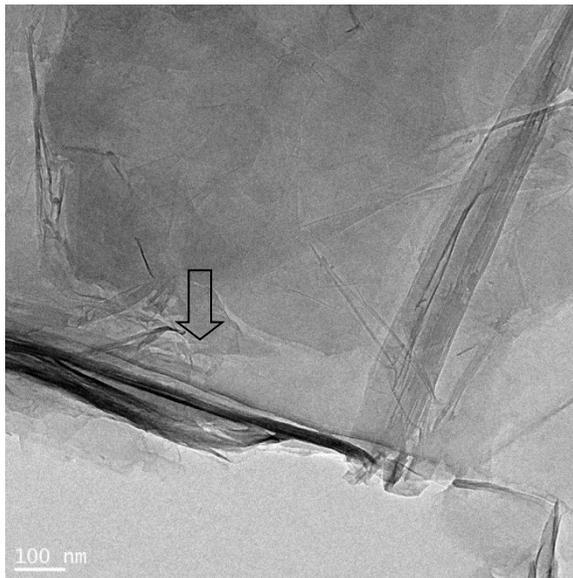
Las imágenes de TEM de la **figura 19** corresponden al óxido de grafeno reducido (RGO). Se puede observar una morfología que asemeja ser láminas de grafeno corrugadas. Se ha reportado previamente en la literatura que la corrugación es intrínseca de las láminas de grafeno [34]. Esto se debe a que el enrollamiento de ellas conduce a una estabilidad termodinámica [34].

En la figura 19 se puede observar lo que pareciera una mayor cantidad de láminas apiladas en comparación con las imágenes del óxido de grafeno de la figura 18, sin embargo se pueden notar regiones con diferente intensidad de grises, o bien, regiones de diferente densidad. Se presume que al estar presentes regiones de diferente intensidad de grises indican la existencia de una exfoliación con respecto a la estructura original del grafito, tal como lo indican los resultados de difracción de rayos X del punto anterior, donde fue posible asumir que el material obtenido corresponde a grafeno de una sola lámina o grafeno multi-lámina [2-5,34]

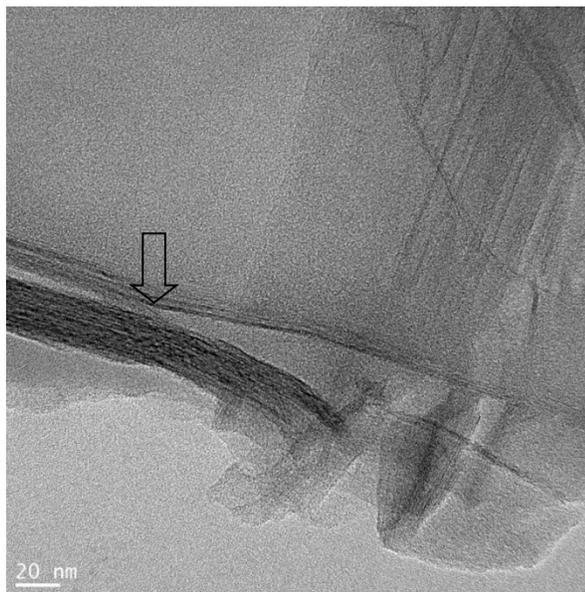
4.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO

4.1.2.1 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

La **figura 20** muestra las mediciones de viscosidad real realizadas en modo oscilatorio, utilizando la geometría de placas paralelas del reómetro. En ella se puede observar un decrecimiento monótono de la viscosidad conforme aumenta la frecuencia de deformación, correspondiendo esto a un comportamiento pseudoplástico del polímero analizado. En el estado de flujo del polipropileno, alrededor de los 180°C, existe una gran movilidad de las cadenas poliméricas; la energía proporcionada destruye las interacciones moleculares del material, produciéndose el flujo del mismo al aplicarle una fuerza.



(a)



(b)

Figura 19.- (a) Imagen de TEM para el óxido de grafeno reducido. (b) Imagen de TEM para óxido de grafeno reducido a una resolución mayor.

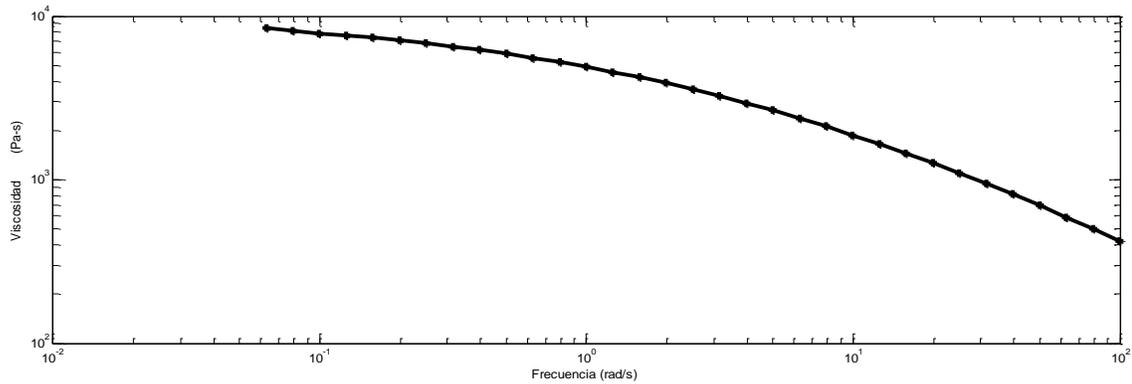


Figura 20.- Comportamiento de la viscosidad con respecto a la frecuencia obtenido para el polipropileno.

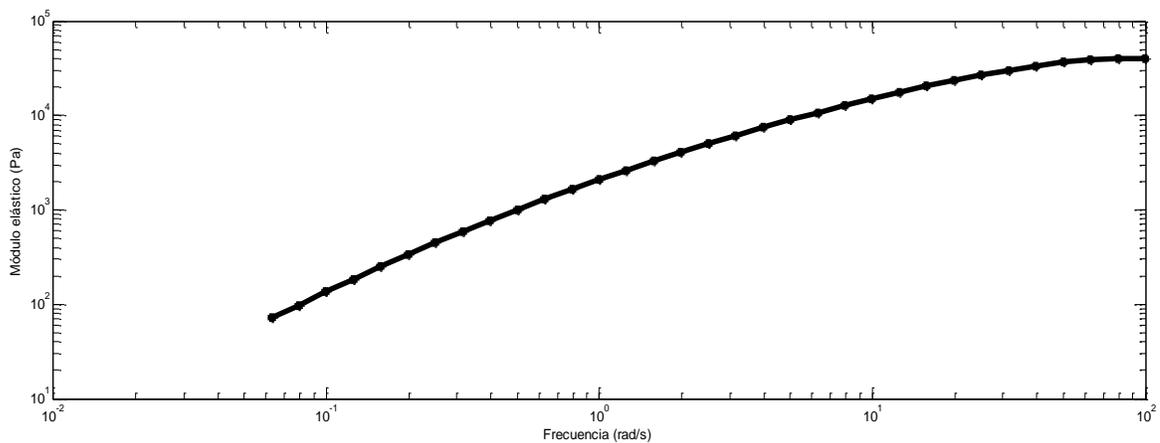


Figura 21.- Dependencia del módulo elástico con respecto a la frecuencia, obtenido para el PP.

A bajas frecuencias de deformación se da suficiente tiempo para la constitución de nuevas interacciones en regiones diferentes y del reacomodo de las cadenas poliméricas.

A frecuencias de deformación altas se destruyen más interacciones de las que se pudiese llegar a formar. Al no haber suficiente tiempo para el reacomodo de las cadenas se da lugar a una pérdida en la estructura, además llega a

producirse un desenmarañamiento de las cadenas poliméricas, el resultado es una disminución de la viscosidad (pseudoplasticidad).

Este gráfico coincide con el comportamiento normal para un estándar de polipropileno isotáctico [35].

Con la finalidad de examinar el comportamiento elástico del material, se calculó el módulo elástico, G' . La **figura 21** nos muestra la dependencia de este parámetro con respecto a la frecuencia; a diferencia de la viscosidad, G' tiende a aumentar conforme aumenta la frecuencia. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura para un polipropileno isotáctico [36,38].

4.1.2.2 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO

Los polímeros semicristalinos, entre ellos el polipropileno isotáctico, muestran diversos tipos de fenómenos de relajación, los cuales pueden ser detectados mediante pruebas de análisis mecánico dinámico (DMA) [37].

Para el polipropileno utilizado en este proyecto, los fenómenos de relajación fueron observados a temperaturas desde los -30°C , hasta valores cercanos a la temperatura de flujo (180°C).

La **figura 22** muestra las mediciones de $\tan(\delta)=E''/E'$ vs temperatura para el polipropileno en estado puro. En ella se observan dos picos que coinciden con los reportados en un diagrama estándar de relajación de esfuerzos de polipropileno, **figura 23**. El primer pico se encuentra a una temperatura alrededor de los 0°C , el cual está asociado a la transición vítrea (relajación β) del polipropileno.

Por otra parte, en la región de temperaturas cercanas a la fusión es posible observar otro proceso de relajación, el cual se asocia a procesos de relajación tipo α producidos por el deslizamiento de los cristales.

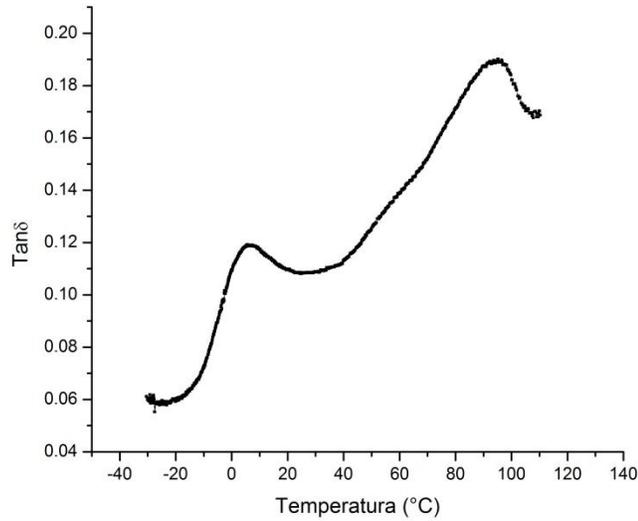


Figura 22. Fenómenos de relajación para el polipropileno isotáctico en estado puro

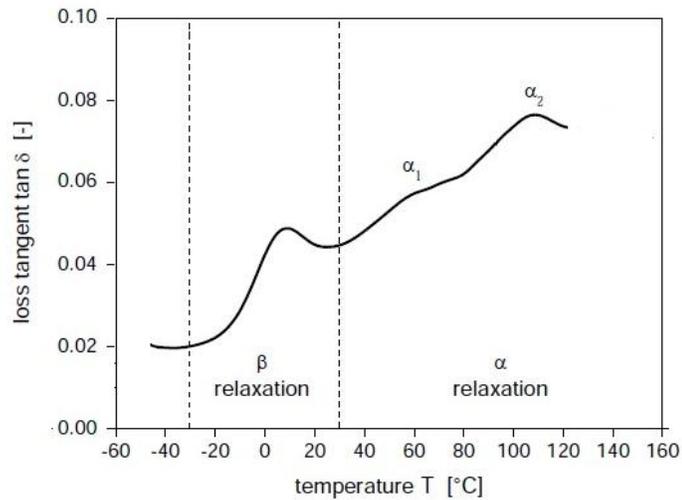


Figura 23. DMA típico para el iPP [37]

4.2 COMPOSITES POLIPROPILENO/GRAFENO

4.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta técnica se utilizó para observar la morfología de los composites fabricados a diferentes concentraciones de grafeno, así como también para comprobar la

efectividad en la dispersión de los mismos al utilizar polióxido de etileno como compatibilizante.

4.2.1.1 COMPOSITES OBTENIDOS POR MEZCLA POR FUSIÓN

La **figura 24** muestra imágenes de microscopía óptica obtenidas para dos composites de diferentes concentraciones de grafeno, los cuales fueron producidos por el método de mezcla por fusión. De las imágenes se puede deducir la existencia de separación de fases en cada uno de los composites. En ambas figuras se observa la presencia de aglomeraciones de grafeno, el cual no se encuentra bien disperso en la matriz de Polipropileno.

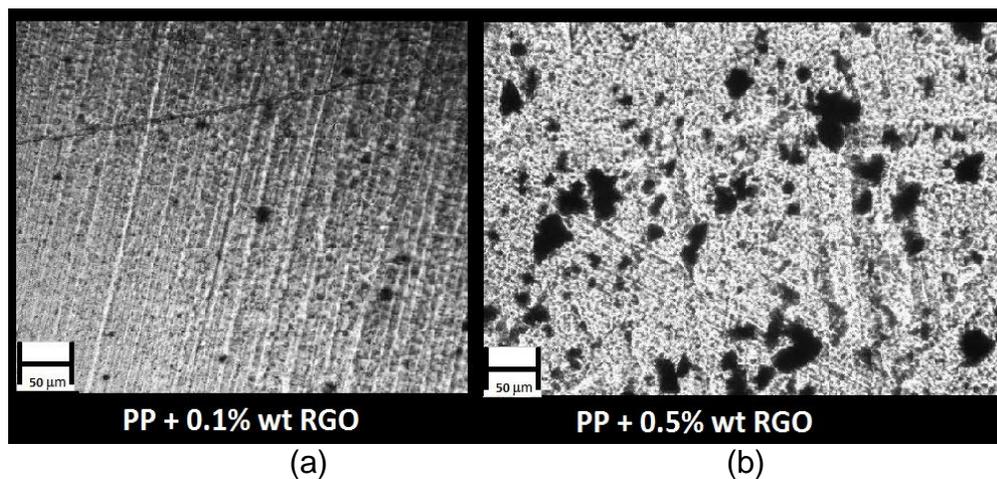


Figura 24.- Imágenes de microscopía óptica para:(a) composite PP/0.1%wt grafeno y (b) composite PP/0.5%wtgrafeno, ambos obtenidos mediante mezcla en fusión.

Según se ha reportado con anterioridad, las láminas de grafeno tienden a reagruparse al estar en contacto superficial entre sí [22].

Al encontrarse el polipropileno en estado de flujo, se produce gran movimiento de las cadenas poliméricas, lo que propicia la difusión de las láminas de grafeno a través del polipropileno, esto a su vez facilita que las láminas lleguen a “encontrarse” y tener contacto entre sí, lo que da como resultado su aglomeración mediante interacciones de van der Waals.

Un factor importante a tomar en cuenta para evitar la aglomeración de las láminas de grafeno es la velocidad de los husillos de la cámara de mezclado. Para romper con las aglomeraciones, aquella debe aumentar conforme aumenta la concentración de reforzante, ya que entre mayor sea la cantidad de reforzante agregado, menor será la energía transmitida a las aglomeraciones del reforzante para poder romperlas, tal como se ha reportado con anterioridad para otros reforzantes, entre ellos nanotubos de carbono, los cuales son láminas de grafeno enrolladas [39]. Sin embargo, el efecto de la velocidad del husillo varía para cada polímero. Las aglomeraciones pueden disminuirse al incorporar moléculas o polímeros en la superficie de las láminas de grafeno [22]

4.2.1.2 COMPOSITES OBTENIDOS POR MEZCLA EN SOLUCIÓN + MEZCLA POR FUSIÓN

Para mejorar la adhesión entre las láminas de grafeno y el polipropileno se usó como compatibilizante un material hidrofílico, el Poli-óxido de etileno (PEO). La **figura 25** muestra las imágenes de composites obtenidos por este método. Es posible observar una relativa mejoría de la dispersión en comparación con los composites en los que no fue utilizado compatibilizante (figura 24). Sin embargo, es evidente que sigue existiendo una gran presencia de aglomeraciones.

La razón por la que la dispersión no presentó una mejoría considerable al usar el compatibilizante se atribuye, en primera instancia, a la poca miscibilidad del Polipropileno y Poli-óxido de etileno. Por otra parte, en el enfriamiento, debido a que la temperatura de cristalización del PP ($T_c \sim 120^\circ C$) es mayor que la temperatura de fusión del PEO ($T_m = 65^\circ C$). El PP recristaliza antes mientras que el PEO continúa en estado de flujo, por lo que posiblemente el PP exhibe un efecto en restringir la movilidad de las cadenas de PEO para dispersar de una mejor manera. Lo mismo pudiese ocurrir en el calentamiento, debido a que la temperatura de fusión del polipropileno $T_f = 180^\circ C$ es mayor que la temperatura de fusión del PEO $T_f = 67^\circ C$. [40].

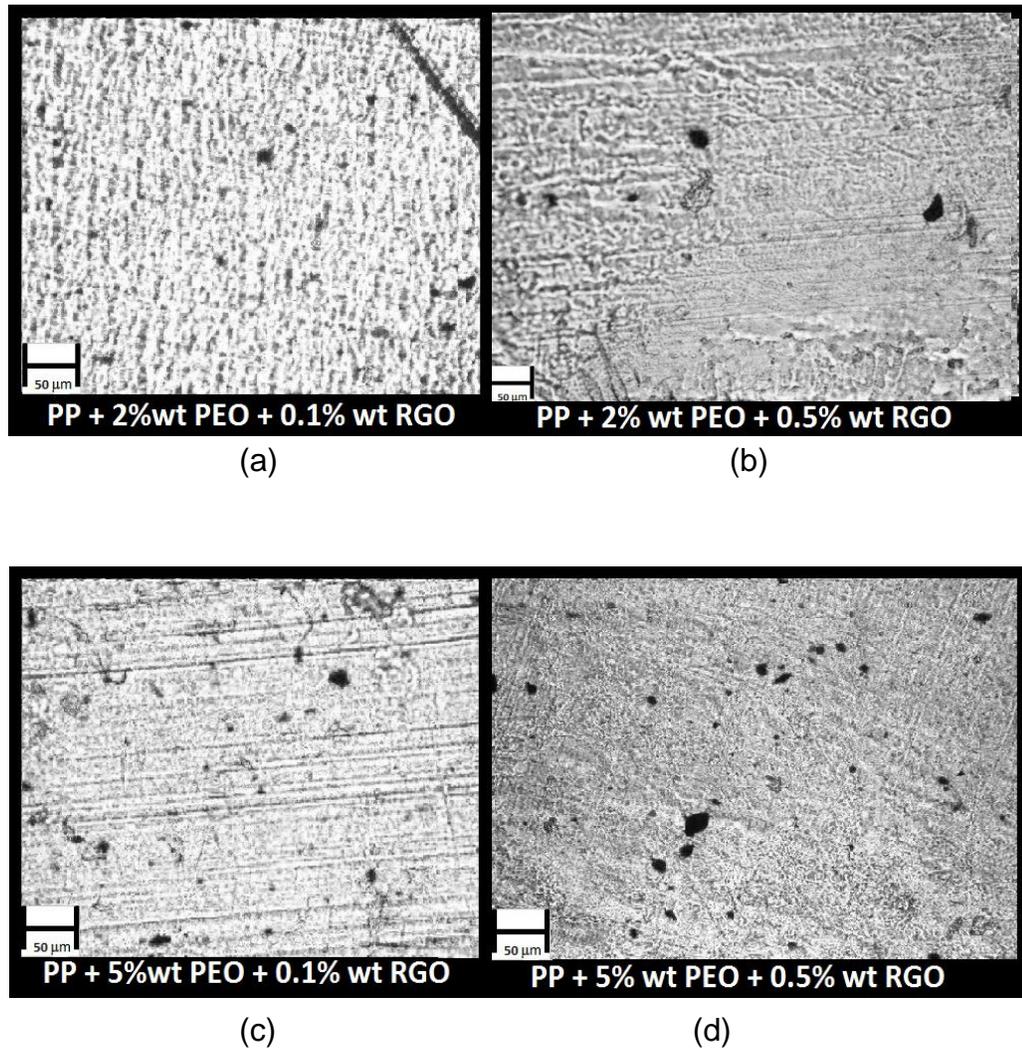


Figura 25.- Imágenes de microscopía óptica para los composites: (a) PP/2%wt PEO/0.1%wt RGO, (b) PP/2%wt PEO/0.5%wt RGO, (c) PP/5%wt PEO/ 0.1%wt RGO y (d) PP/5%wt PEO/0.5%wt RGO. Todos obtenidos mediante el método de mezcla en solución + mezcla en fusión

Un factor importante a tomar en cuenta para evitar la aglomeración de las láminas de grafeno en el PEO es el tiempo de mezclado en el que se mantienen ambos polímeros en estado de flujo, además de la velocidad de los husillos de la cámara de mezclado.

Dados los pobres resultados en la dispersión del reforzante obtenidos con el compatibilizante y las condiciones de mezclado utilizadas, se propone la

búsqueda de vías alternas para mejorar la dispersión, tales como el tipo de compatibilizante, la modificación de la velocidad de husillo y del tiempo de mezclado entre las más importantes.

4.2.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

Los resultados obtenidos de las pruebas reológicas realizadas a los composites con diferentes concentraciones de grafeno, en una geometría de placas paralelas y a temperaturas de flujo de 180°C, se muestran en este apartado.

4.2.2.1 COMPOSITES OBTENIDOS EN MEZCLA POR FUSIÓN

En la **figura 26** se muestra la dependencia de la viscosidad con respecto a la frecuencia para el polipropileno en estado puro y para los dos composites obtenidos por el método de mezcla por fusión, es decir polipropileno con 0.1%wt grafeno y polipropileno con 0.5%wt grafeno. Es posible notar el comportamiento pseudoplástico para todos los materiales presentados. Es evidente que la viscosidad de la matriz no se ve influenciada por las cantidades adicionadas de grafeno.

Tal como se mostró anteriormente en las imágenes de microscopía óptica, el grafeno muestra una dispersión heterogénea en la matriz de polipropileno, debido principalmente a la re-aglomeración de las láminas de grafeno, a lo cual se le agrega la débil polaridad eléctrica del polipropileno, es decir, la poca afinidad de este material para reaccionar con la superficie del grafeno. Estos serían argumentos de peso sugeridos para explicar por qué no hay variación de la viscosidad en los composites polipropileno/grafeno, con respecto al polipropileno puro.

A pesar del potencial que presenta el grafeno como reforzante, el lograr una buena dispersión en la matriz plástica continúa siendo el reto principal para el reforzamiento efectivo de los polímeros, especialmente en aquellos no polares, como el polipropileno [2].

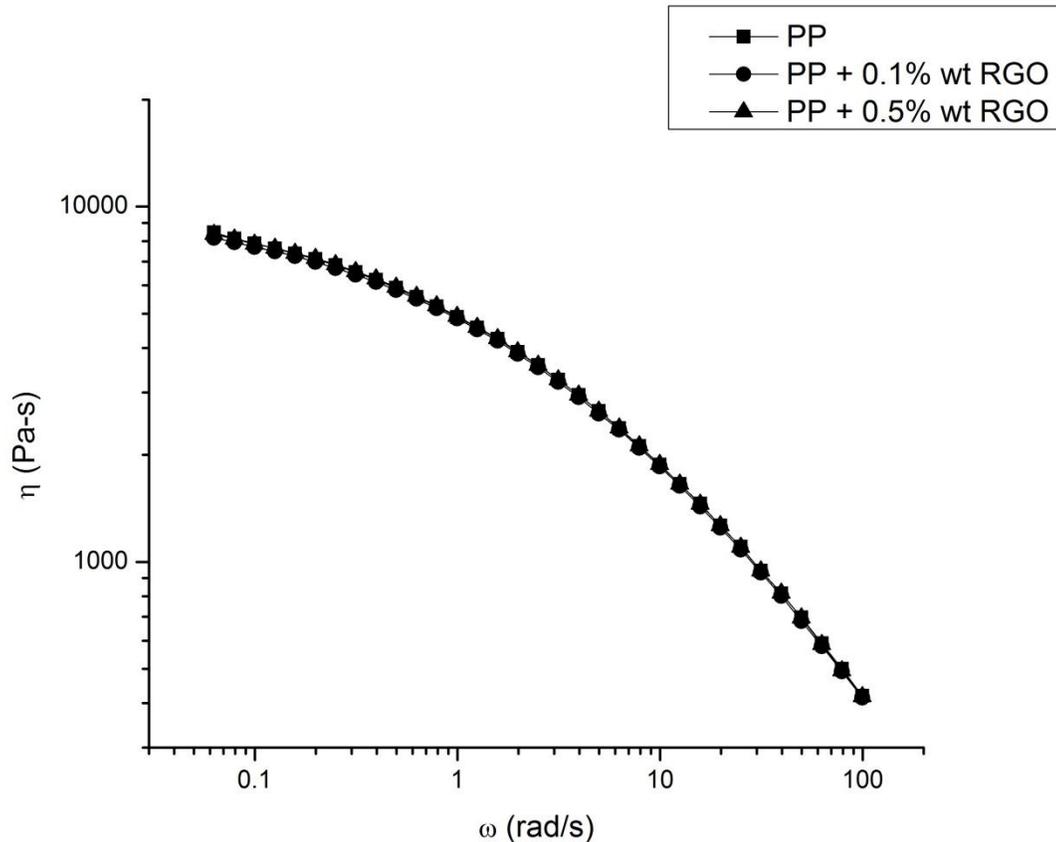


Figura 26.- Viscosidad en función de la frecuencia para el PP en estado puro y para los composites obtenidos por el método de mezcla en fusión. T= 180°C.

4.2.2.2 COMPOSITES OBTENIDOS POR MEZCLA EN SOLUCIÓN+ MEZCLA POR FUSIÓN

La **figura 27** muestra el comportamiento en viscosidad del polipropileno puro y cuando se le añade polióxido de etileno (PEO), resultados que se usarán como referencia para estudiar el comportamiento de los composites PP/grafeno. Se puede observar que con la adición de Polióxido de etileno (PEO), la viscosidad del i-PP decrece de manera global en todo el intervalo de frecuencias estudiado con respecto al polipropileno puro. Principalmente a bajas frecuencias se observa que la viscosidad es ligeramente menor al agregar 2%wt PEO que al agregar 5%wt PEO.

A mayores frecuencias, después de los 4 rad/s, la diferencia de viscosidades entre las muestras PP/2%wt PEO y PP/5%wt PEO es prácticamente nula; note también que la diferencia entre éstos con respecto al i-PP puro se torna cada vez más estrecha.

La disminución de la viscosidad puede ser asociada al hecho de que el polióxido de etileno actúa como un plastificante; el PEO tiene una temperatura de fusión mucho menor ($T_m=65^\circ\text{C}$) que la del polipropileno utilizado en este trabajo ($T_m=180^\circ\text{C}$), por lo que empieza a fluir mucho antes que éste. Esto promueve un movimiento temprano de las cadenas del iPP, lo que puede aumentar el volumen libre, causando una disminución de las interacciones secundarias entre las cadenas poliméricas (fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, etc), lo que implica una disminución de la viscosidad.

Otra posible razón del descenso de la viscosidad en los composites de polipropileno con polióxido de etileno, puede estar asociada al hecho de que al estar trabajando a temperaturas muy superiores a la temperatura de fusión del PEO, y aplicar esfuerzos cortantes, se indujo la degradación de las cadenas del mismo, dando como resultado mayor volumen libre, por lo tanto una viscosidad menor que la de polipropileno en estado puro.

Las **figuras 28 y 29** muestran el comportamiento de la viscosidad con respecto a la frecuencia para el Polipropileno con 2 y 5% en peso de PEO sin grafeno (referencia) y los composites con las mismas cantidades de PEO y 0.1% y 0.5% de RGO.

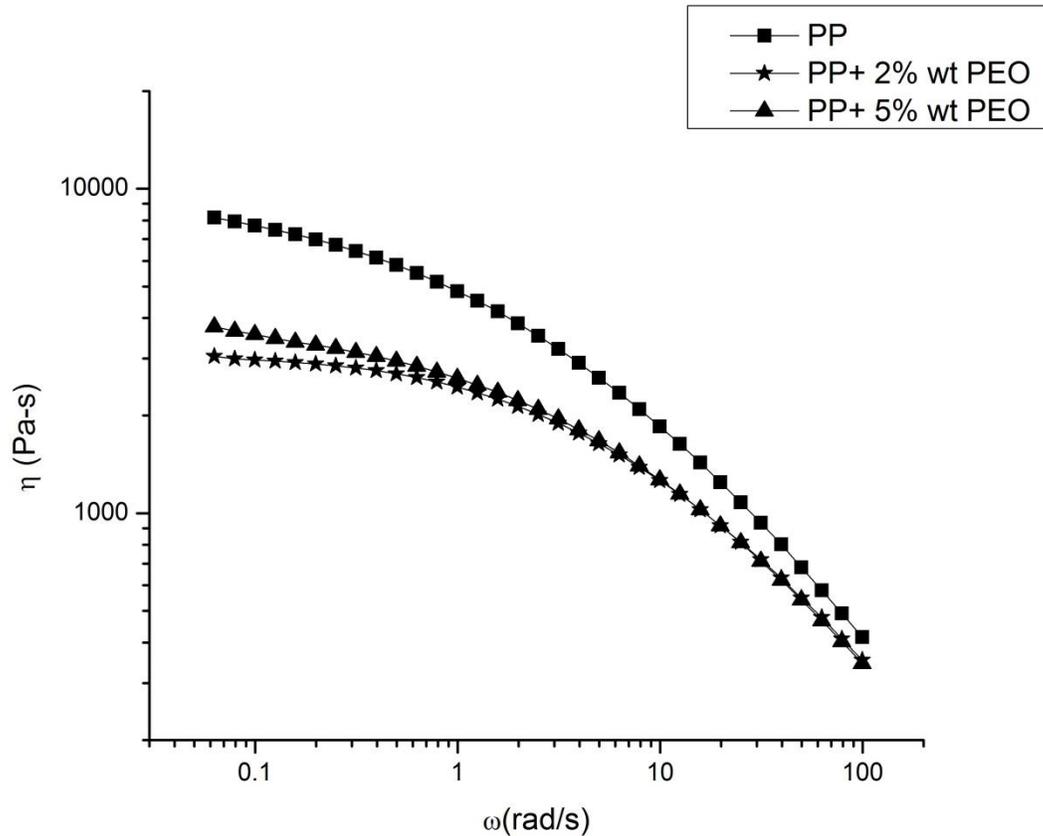


Figura 27.- Viscosidad en función de la frecuencia para el PP puro y PP con 2% y 5% wt PEO, sin grafeno. T = 180°C.

En ambas figuras se observa un aumento de la viscosidad en las muestras con grafeno en todo el intervalo de frecuencias analizado. Por otro lado, también es posible observar que los composites con diferente contenido de grafeno, independientemente del contenido de PEO, se comportan de manera muy similar, compartiendo prácticamente la misma curva de viscosidad. Estos resultados pueden considerarse como un indicio de la existencia de interacciones entre el grafeno y el polióxido de etileno, influenciando con ello la matriz de polipropileno.

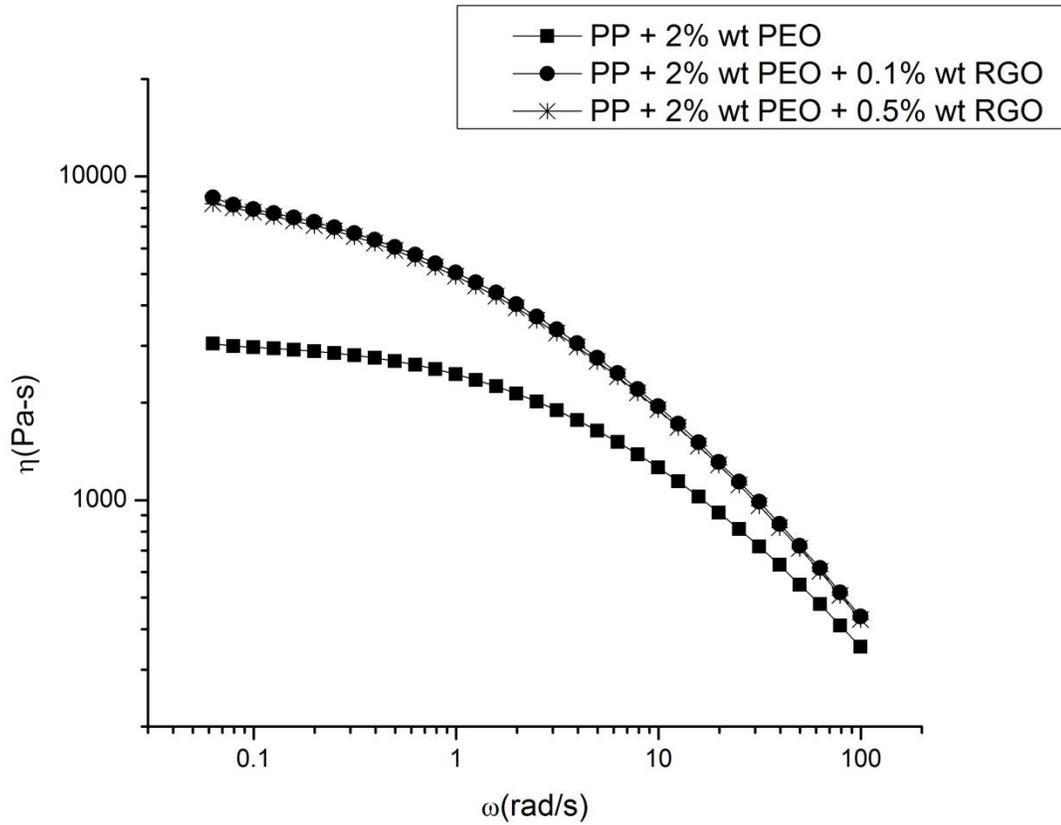


Figura 28.- Viscosidad en función de la frecuencia para los composites PP/2%wtPEO/0.1%RGO yPP/2%wtPEO/0.5%RGO con respecto a la referencia PP/2%wt PEO sin grafeno. T = 180 °C.

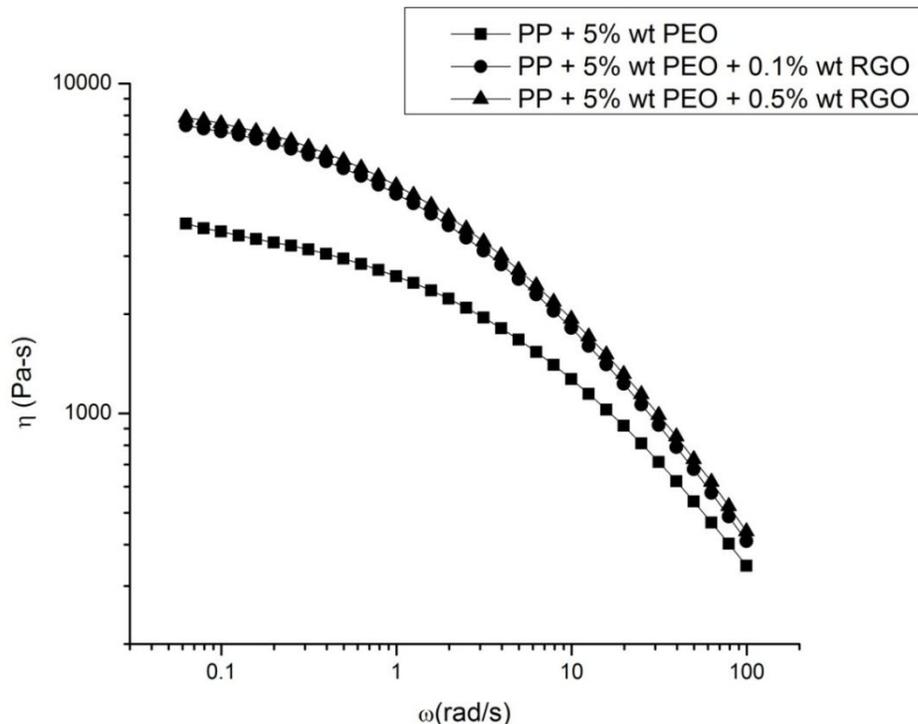


Figura 29.- Viscosidad en función de la frecuencia para los composites PP/5%wtPEO/0.1%wtRGO y PP/5%wtPEO/0.5%RGO con respecto a la referencia PP/5%wt PEO sin grafeno. T = 180°C.

La **figura 30** compara los resultados mostrados en las figuras 28 y 29, incluyendo aquellos obtenidos para la matriz de polipropileno puro. En ella se observa que las mediciones obtenidas para los composites son muy parecidas a la del PP puro, traslapándose las curvas.

Se puede observar en la **tabla 3** que para frecuencias angulares de deformación de 0.0628 rad/s, 49.8838 rad/s, 99.5313 rad/s, que corresponden a los puntos inicial, medio y final de la gráfica, respectivamente, para los dos composites PP/5%PEO/0.1%wt RGO y PP/5%PEO/0.5%wt RGO la viscosidad es menor a la presentada por los composites PP/2%PEO/0.1%wt RGO y PP/2%PEO/0.5%wt RGO. La diferencia entre el compuesto que presentó la mayor viscosidad PP/2%PEO/0.1 RGO y el compuesto de menor viscosidad PP/5% PEO/0.1% RGO es de aproximadamente el 14% para la frecuencia menor (0.0628 rad/s) y de aproximadamente el 7% para las dos frecuencias

restantes (49.8838 rad/s, 99.5313 rad/s). A mayores frecuencias la diferencia en los valores de viscosidad tiende a ser aún más estrecha, lo cual indica que la adición de grafeno y PEO podría tener mayor efecto en las cadenas grandes de polímero.

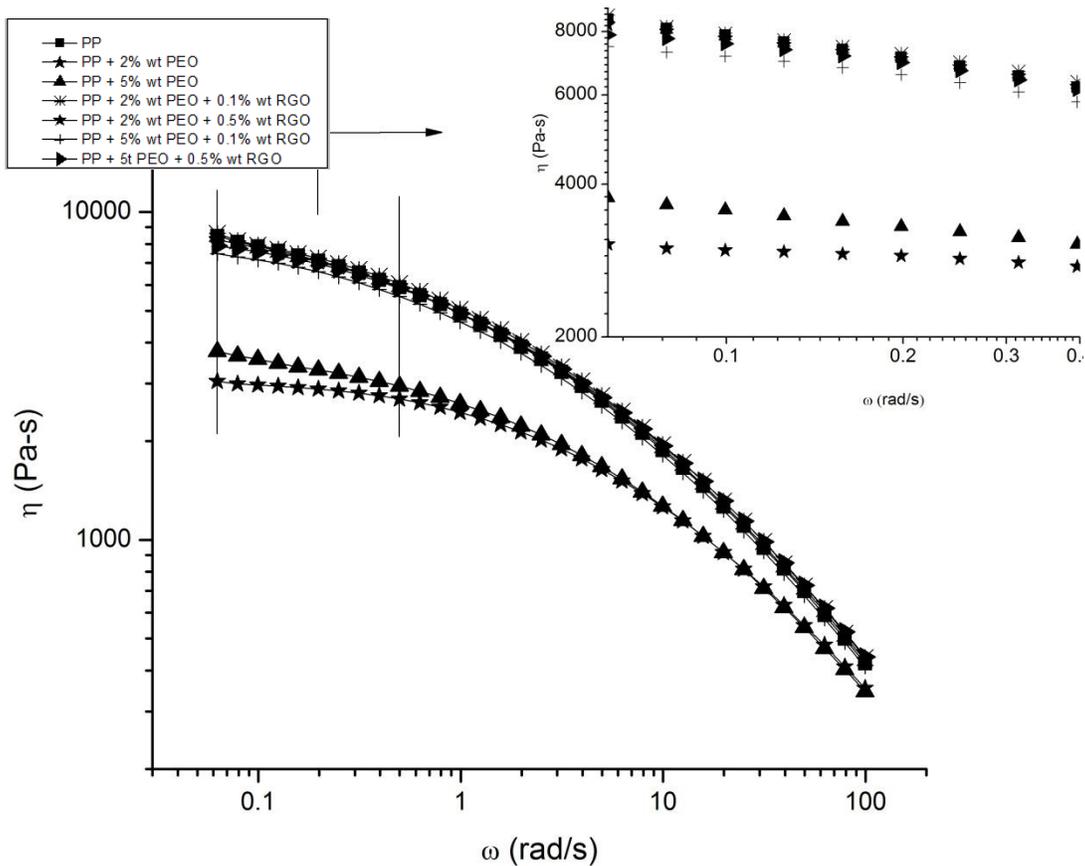


Figura 30.- Viscosidad en función de la frecuencia para el PP en estado puro y todos los composites obtenidos por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión con sus respectivas referencias. $T = 180^{\circ}\text{C}$.

La comparación de la viscosidad de los composites obtenidos mediante los dos métodos, mezcla en fusión y mezcla en solución + mezcla en fusión, se muestra en la **figura 31**, incluyendo las muestras sin compatibilizante. Se puede observar que para estos últimos, la viscosidad se encuentra alrededor de los mismos valores del polipropileno puro. Las posibles explicaciones a estos comportamientos fueron discutidas en los puntos anteriores.

TABLA 3.- Valores de viscosidad para el PP y todos los composites obtenidos por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión con sus respectivas referencias a una frecuencia angular de 0.0628 rad/s. T = 180°C

Frecuencia	PP	PP + 2%PEO	PP + 5%PEO	PP + 2%PEO + 0.1%rgo	PP + 2%PEO + 0.5%rgo	PP + 5%PEO + 0.1% rgo	PP+ 5%PEO+ 0.5%rgo
rad/s	Pa-s	Pa-s	Pa-s	Pa-s	Pa-s	Pa-s	Pa-s
0.0628	8460.43	3044.54	3763.51	8622.3	8253.08	7469.91	7880.8
49.8838	697.813	547.522	541.201	724.156	709.658	676.62	720.098
99.5313	419.871	353.042	345.032	437.727	428.082	410.214	426.192

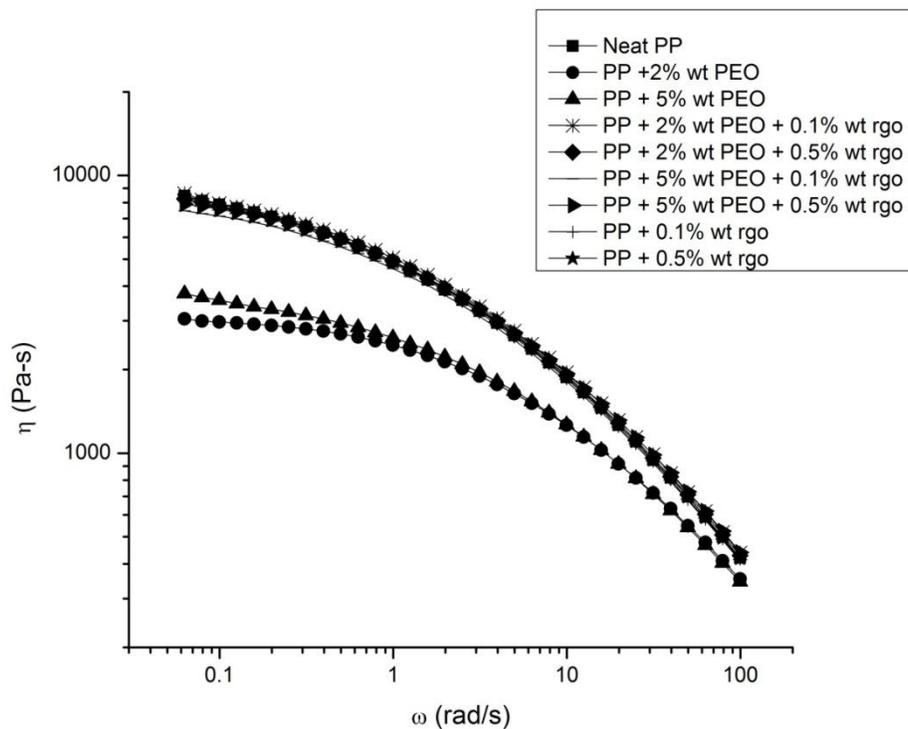


Figura 31.- Viscosidad en función de la frecuencia para el PP y todos los composites obtenidos ya sea por el método de mezcla en fusión (PP/RGO) o por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión (PP/PEO/RGO) con sus respectivas referencias. A 180°C.

4.2.3 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO

Para evaluar el efecto del grafeno en la matriz de polipropileno a temperaturas por debajo de su temperatura de fusión ($T < 180^{\circ}\text{C}$), se realizaron pruebas usando la técnica de análisis mecánico dinámico desde temperatura ambiente hasta 160°C , en modo de tensión; se prepararon las muestras en forma de película delgada.

La **figura 32** muestra los resultados del módulo elástico para los composites obtenidos mediante el método de mezcla en fusión, sin utilizar compatibilizante. La **figura 32a** corresponde al composite con 0.1%wt de grafeno y la **figura 32b** al composite con 0.5%wt de grafeno. Cada composite se compara con el comportamiento de la matriz de polipropileno puro.

En ambos casos se observa una disminución del módulo elástico de los composites con respecto al observado para el polipropileno puro, lo cual significa menor rigidez del material. Este comportamiento es más pronunciado a bajas temperaturas, lo que indica que el grafeno adicionado a la matriz polimérica a esas concentraciones, hace la función de plastificante.

La **figura 33** muestra el módulo elástico en función de la temperatura para los composites obtenidos mediante mezcla en solución seguido por mezcla por fusión. La **figura 33a** corresponde al composite PP/2PEO/0.1%RGO, en ella se puede apreciar que la diferencia máxima entre el módulo elástico de las dos muestras es de 490 MPa (173%), a favor del composite. Esto a una temperatura de 30°C . Diferencia menor comparada con la que se obtiene con el composite PP/2%PEO/0.5%RGO y el iPP puro, mostrado en la **figura 33b**, en la cual se puede observar que, a la misma temperatura, la diferencia máxima del módulo elástico es de 741 MPa (361%).

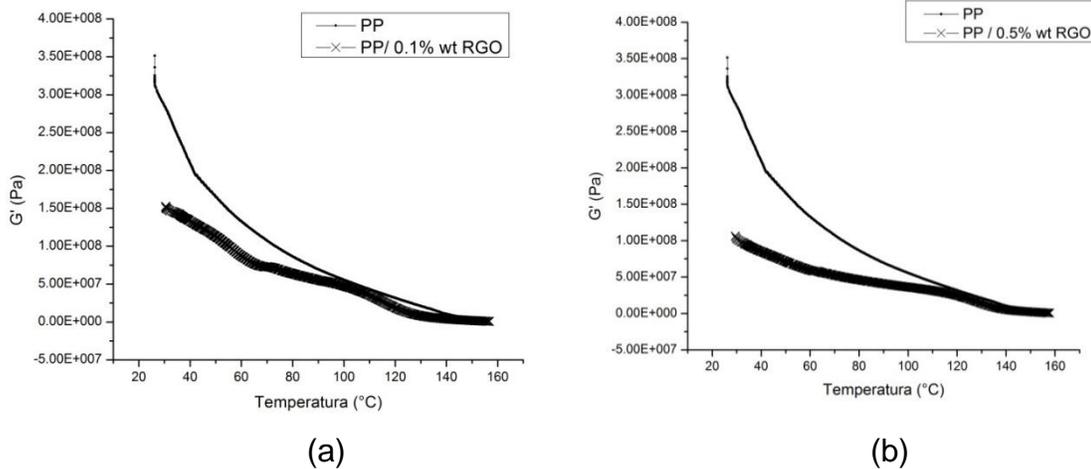


Figura 32.- Módulo elástico en función de la temperatura para los composites obtenidos en mezcla por fusión. (a) PP/0.1%wt RGO y (b) PP/0.5%wt RGO

El aumento en el módulo elástico de los composites puede deberse a que las láminas de grafeno se “anclan” a las cadenas de PEO, las cuales interaccionan a su vez con el polipropileno a través de enlaces débiles tipo van der Waals o puentes de hidrogeno. Sin embargo este reforzamiento es menos obvio al aumentar la temperatura, debido al aumento en la movilidad de las cadenas de ambos polímeros.

La temperatura en la cual el módulo elástico es prácticamente cero se mantiene alrededor de los mismos valores para el polipropileno puro y todos los composites, lo cual es una gran ventaja para aplicaciones en donde es necesario el reforzamiento mecánico a temperatura ambiente, pero con baja temperatura de procesamiento en el estado de flujo.

La **figura 33c** muestra el comportamiento del composite PP/5%PEO/0.1%RGO observándose un aumento de 166 MPa (58%) en el valor máximo del módulo elástico con respecto al del polipropileno puro a una temperatura de 30°C. Para el composite PP/5%PEO/0.5%RGO la **figura 33d** muestra que el módulo aumenta alrededor de 576 MPa (300%) respecto al PP puro a una temperatura de 30°C.

La **figura 34** muestra la diferencia del módulo elástico de los composites ($\Delta G'$) con respecto al polipropileno puro a 30°C en función de la concentración de grafeno (%wt RGO) y la concentración de compatibilizante (%wt PEO). Es posible observar en la figura que, al agregar PEO, hay un aumento del módulo elástico de los composites PP/RGO. También se puede notar que, a concentración constante de polióxido de etileno, hay un aumento del módulo elástico al aumentar la concentración de grafeno. Las condiciones a las cuales se obtiene la mayor diferencia es con 0.5%wt grafeno y 2%wt PEO.

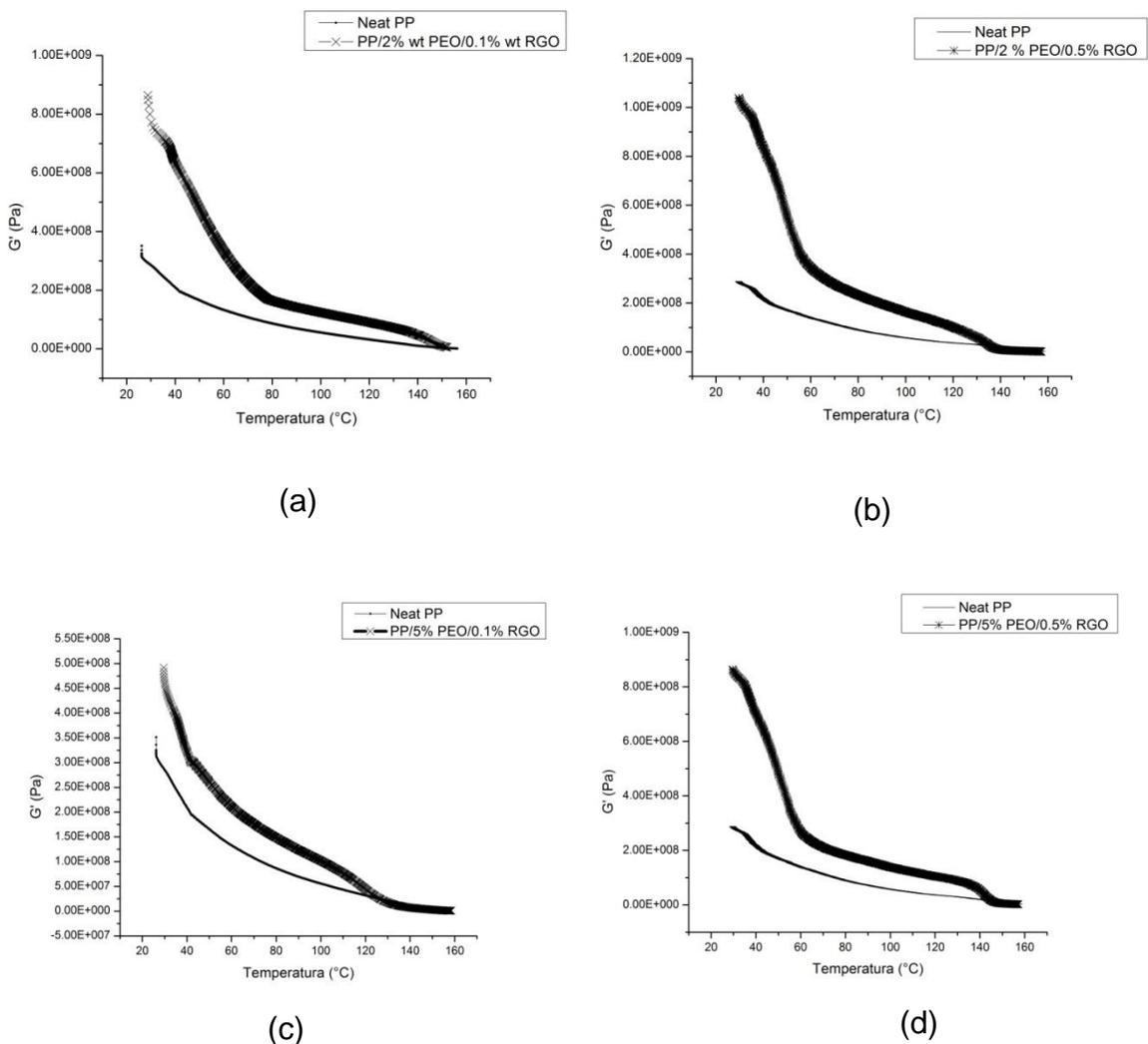


Figura 33.- Módulo elástico en función de la temperatura para los composites obtenidos por mezcla en solución + mezcla por fusión y su comparación con PP en estado puro. (a) PP/2PEO/0.1%RGO, (b) PP/2%PEO/0.5%RGO, (c) PP/5%PEO/0.1%RGO y (d) PP/5%PEO/0.5%RGO

T= 30°C

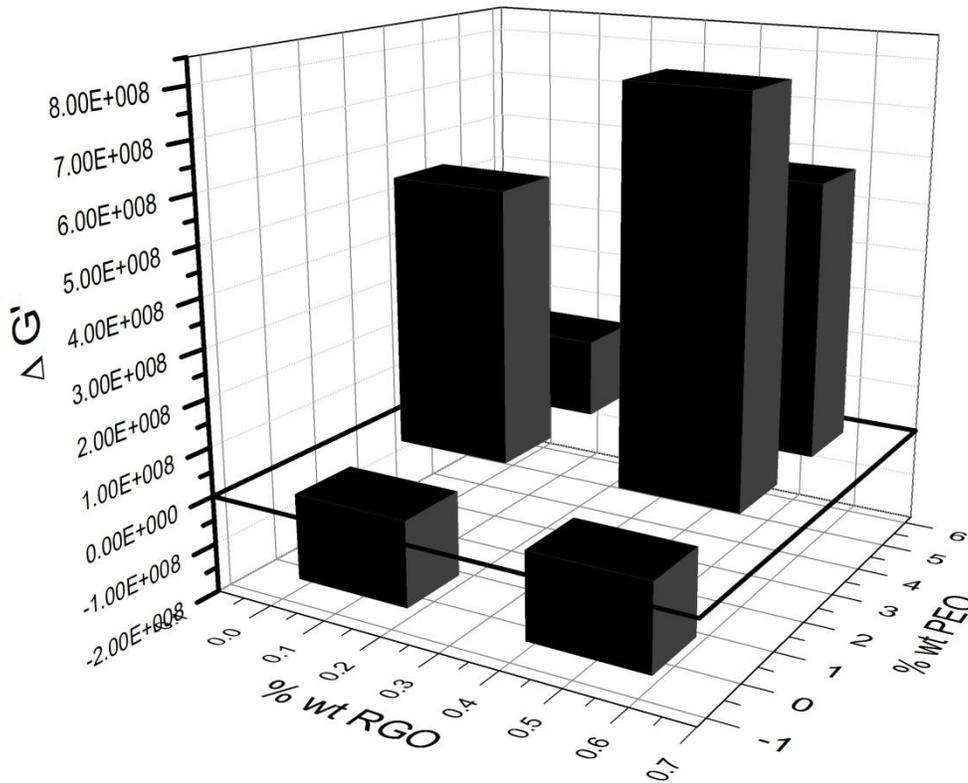


Figura 34.- Variación del módulo elástico de los composites ($\Delta G'$) con respecto a la concentración de grafeno (%wt RGO) y la concentración de compatibilizante (%wt PEO); la matriz de PP puro corresponde al punto 0,0,0

En el caso de agregar 2%wt PEO, la variación en el módulo elástico es mayor con respecto a adicionar 5%wt PEO. Esto puede deberse a que la concentración de 5% PEO está por encima de lo requerido por las cantidades de grafeno manejadas en este trabajo. Se presume que a mayor cantidad de grafeno, mayor cantidad de compatibilizante, debido a la posible saturación de las láminas de grafeno.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

1. Bajas concentraciones de grafeno (0.1%wt y 0.5%wt) en la matriz de polipropileno, incorporado por el método de mezclado por fusión sin utilizar compatibilizante, tienen función como “plastificante” en la matriz. Comportamiento opuesto a lo planteado en este trabajo de investigación como hipótesis #1.
2. El adicionar polióxido de etileno como compatibilizante de los composites Polipropileno/Grafeno, promueve aumento en el módulo elástico, de acuerdo con los resultados de las pruebas de Análisis Mecánico Dinámico.
3. La cantidad agregada de 2%wt PEO para 0.1%wt y 0.5%wt de grafeno se reporta como la concentración más favorable agregada para aumentar el valor de G' , obteniendo con ella 173% y 361% de aumento, respectivamente a temperatura ambiente, comparando con los composites con 5% PEO el aumento es menor 58% y 300% (0.1% y 0.5%). Por lo que, aparentemente, la cantidad de PEO adicionado debiese ser mayor, conforme aumenta la cantidad de grafeno.
4. La temperatura en la cual la viscosidad presenta un valor de “0” es prácticamente la misma ($T \sim 160^\circ$), tanto para el polipropileno en estado puro como para los composites polipropileno/grafeno y

polipropileno/PEO/grafeno. Esto pudiese resultar favorable en aplicaciones desde el punto de vista del procesamiento en grandes cantidades de los composites, debido a que no es necesario utilizar energía adicional que involucre aumento de costos para alcanzar el estado de flujo de los composites, pero obteniendo reforzamiento mecánico a temperatura ambiente.

Para la realización de investigaciones posteriores se considera conveniente el análisis del espesor y longitud de las láminas de grafeno obtenidas, así como también la obtención de imágenes de TEM a mayores magnificaciones, esto con el objetivo de conocer la calidad de láminas de grafeno que será utilizado en la síntesis de los composites.

Se recomienda, en el método de mezcla por fusión, realizar pruebas para la búsqueda de condiciones óptimas de mezclado con el objetivo de mejorar la dispersión del grafeno en la matriz polimérica, tales como la modificación de la velocidad de husillo y del tiempo de mezclado. Para los composites donde se incorporó polióxido de etileno como compatibilizante, utilizando el método de mezcla en solución + mezcla en fusión (composites PP/PEO/Grafeno), además de tomar en cuenta las condiciones de operación en el momento de mezclado, también es necesario analizar nuevas vías de compatibilización que pudiesen ser eficientes para mejorar la dispersión. Debido a las imágenes de microscopía óptica revelaron la presencia de aglomerados.

En general se puede concluir que, conseguir una buena dispersión continúa siendo un desafío primordial para el reforzamiento efectivo de los polímeros, especialmente en polímeros no polares, tales como el Polipropileno (PP).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zhou T, Chen F, Liu K, Deng H, Zhang Q, Feng J, Fu Q, 2011, *Nanotechnology* 22, 45704
- [2] Song P, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Fang Z, Fu S, 2011, *Polymer*, 52, 4001-4010
- [3] Potts J, Dreyer D, Bielawski C, Ruoff, R, 2011, *Polymer*, 52, 5-25
- [4] Chen M, Oh W, Zhang K, Zhang F, 2010, *Journal of K physical society*, 4, 1098-1102
- [5] Srinivas G, Zhu Y, Piner R, Skipper N, Ellerby M, Ruoff R, 2009, *Carbon*, 48, 630-635 .
- [6] Callister W, *Material Science and Engineering*, 7thed, 2007, ed. John Wiley & Sons Inc.
- [7] Mahmoud W, 2011, *European Polymer Journal*, 47, 1534-1540
- [8] Kim H, Abdala A, Macosko C, 2010, *Macromolecules*, 43, 6515-6530
- [9] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S, Seal S, 2011, *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271
- [10] González J, Hernández M, Guinea, F, 2010, *Investigación y Ciencia*, 408, 42-49
- [11] Macosko, et al, *Polymers*, 2011,11, 748-752
- [12] Lotya M, 2010, *ACS Nano*, 4, 3155-3162
- [13] CY S, 2011, *ACS*, 5, 2332-2339
- [14] Park S, Ruoff R, 2009, *nature nanotechnology*, 58, 1038
- [15] Hummers W, Offeman R, 1957, *J. Am. Chem. Soc.*,80,1339
- [16] Kovtyukhoa N, et al, 1999, *Chem. Mater*, 11, 771-778
- [17] Kim H, et al, 2011, *Polymer*, 52, 1837-1846
- [18] Forbeaux I, et al, 1998, *Phys. Rev.*, 58, 16396-16406
- [19] Robertson AW, et al, 2011, *Chemistry of Materials*, 23, 20, 4543-4547,
- [20] Yu, Q, et al, 2008, *Appl. Phys. Lett.*,93,113103
- [21] Bai H, et al 2011, *Advanced Materials*, 23, 1089-1115
- [22] Li D, 2008, *nnano*, 451, 1038
- [23] Xu J, et al, 2011, *Macromolecules*, 44, 2808-2818
- [24] Martínez G, 2011, *Revista iberoamericana de polímeros*, 12, 1
- [25] Semaan C, et al, 2012, *Polym. Bull.*, 68, 465-481
- [26] Karger-Kocksis J, 1995, *Chapman and Hall*, 1st ed.,cap1
- [27] Maier C, Calafut T, 1998, *William-Andre Inc.*, Cap.1,2

- [28] Guenet J, Polymer-solvent molecular compounds, 1st ed, Elsevier, cap. 4
- [29] Crowley M, et al, 2002, Biomaterials, 23, 4241-4248
- [30] Kalaitzidou K, et al, 2007, composites: partA, 38, 1675-1682
- [31] Ji-Eun An, et al, 2012, Fibers and Polymers, 13, 507-514
- [32] Bhattacharya S, et al, Polymeric Nanocomposites, 1st ed, 2008, ed. Hanser, cap. 4
- [33] Weitz D, et al, 2007, G.I.T. Lab. Jornal, 3-4, 68-70
- [34] Wang G, et al, 2008, J. Phys. Chem., 112, 8192-8195
- [35] Ceccia S, et al, 2008, Rheol Acta, 47, 425-433
- [36] Chen G, et al, 2009, J. Polymer Science, 47, 1762-1771
- [37] Stern C, 2005, Thesis, Universidad de Twente, Enschede
- [38] Prashanta K, et al, 2008, express polymer letters, 10, 735-745
- [39] Zou Y, et al, 2004, Carbon, 42, 271-277
- [40] Wu H, et al, 2012, Chinese Journal of Polym. Sc., 2, 199-208
- [41] Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. J Mater Chem 2009;19:7098.
- [42] Salvagione Horacio

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Composites desarrollados mediante el método de mezclado en fundición	33
2	Composites desarrollados mediante el método de mezclado en fundición.	34
3	Valores de viscosidad para el PP y todos los composites obtenidos por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión con sus respectivas referencias a una frecuencia angular de 0.0628 rad/s. A 180°C	56

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	(a) celda unitaria de la estructura cristalina del diamante. (b) estructura del grafito.	8
2	Estructura de una molécula C ₆₀ .	9
3	Estructura de un nanotubo de carbono de lámina simple.	10
4	Grafeno; lámina plana (2D) de átomos de carbono enlazados en una red hexagonal, el cuál es el bloque de construcción básico de los materiales gráfiticos (Grafito, fulerenos, nanotubos de carbono).	11
5	Diagrama esquemático de la síntesis de grafeno mediante óxido de grafito y reducción química.	15
6	Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de grafeno sobre una lámina de cobre.	16
7	Efecto de la velocidad de enfriamiento en la formación de las láminas de grafeno por CVD.	17
8	Diagrama esquemático de la síntesis de grafeno funcionalizado con poliestireno.	23
9	Monómero propileno	23

Figura	Descripción	Página
10	Esquema de la polimerización del polipropileno	24
11	Representación del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico.	25
12	Fórmula representativa del polióxido de etileno	27
13	(a) Apariencia del óxido de grafeno (antes de la reducción) y (b) apariencia de grafeno(después de la reducción).	31
14	Respuesta de los diferentes tipos de materiales, elástico, viscoso y viscoelástico.	69
15	Región viscoelástica lineal para dos diferentes materiales.	72
16	Resultado de difracción de rayos X para el grafeno	38
17	Difracción de rayos X para el grafito.	38
18	(a) Imagen de TEM para el óxido de grafeno. (b) Imagen de TEM para óxido de grafeno a una resolución mayor.	40
19	(a) Imagen de TEM para el óxido de grafeno. (b) Imagen de TEM para óxido de grafeno a una resolución mayor.	42
20	Comportamiento de la viscosidad con respecto a la frecuencia obtenido para el polipropileno.	43
21	Dependencia del módulo elástico con respecto a la frecuencia, obtenido para el PP.	43
22	Resultado de DMA obtenido para el PP en estado puro.	45
23	DMA típico para el PP.	45
24	Imágenes de microscopía óptica para los composites obtenidos mediante mezcla en fusión.	46
25	Imágenes de microscopía óptica para los composites: (a) PP/2% wt PEO/ 0.1%wt RGO, (b) PP/2%wt PEO/0.5% wt RGO, (c) PP/5% wt PEO/ 0.1%wt RGO y (d) PP/5%wt PEO/0.5% wt RGO. Todos obtenidos mediante el método de mezcla en solución + mezcla en fusión	48
26	Viscosidad en función de la frecuencia para el PP y los composites obtenidos por el método de mezcla en fusión.	50

Figura	Descripción	Página
27	Viscosidad en función de la frecuencia para el PP en estado puro y PP con 2% y 5% wt PEO, sin adicionar grafeno. A 180°C.	52
28	Viscosidad en función de la frecuencia para los composites PP/2%wtPEO/0.1%RGO y PP/2%wtPEO/0.5%RGO con respecto a la referencia PP/2%wt PEO sin grafeno.	53
29	Viscosidad en función de la frecuencia para los composites PP/5%wtPEO/0.1%wtRGO y PP/5%wtPEO/0.5%RGO con respecto a la referencia PP/5%wt PEO sin grafeno. A 180°C.	54
30	Viscosidad en función de la frecuencia para el PP en estado puro y todos los composites obtenidos por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión con sus respectivas referencias. A 180°C.	55
31	Viscosidad en función de la frecuencia para el PP y todos los composites obtenidos ya sea por el método de mezcla en fusión (PP/RGO) o por el método de mezcla en solución + mezcla en fusión (PP/PEO/RGO) con sus respectivas referencias. A 180°C.	56
32	Módulo elástico en función de la temperatura para los composites obtenidos en mezcla por fusión. (a) PP/0.1%wt RGO y (b) PP/0.5%wt RGO	58
33	Módulo elástico en función de la temperatura para los composites obtenidos por mezcla en solución + mezcla por fusión y su comparación con PP en estado puro. (a) PP/2PEO/0.1%RGO, (b) PP/2%PEO/0.5%RGO, (c) PP/5%PEO/0.1%RGO y (d) PP/5%PEO/0.5%RGO	59
34	Reforzamiento de los composites ($\Delta G'$) en relación con la concentración de grafeno y la concentración de compatibilizante, con respecto a la matriz de PP.	60

ANEXO

Un experimento típico de pruebas oscilatorias consiste en colocar una muestra entre dos placas paralelas. Mientras la placa inferior se mantiene estacionaria, un motor hace rotar la placa superior, imponiendo así una deformación dependiente del tiempo (**ecuación 2**). El esfuerzo respuesta que se genera con la deformación de la muestra en la placa superior es cuantificado simultáneamente.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2)$$

Donde γ_0 es la amplitud de la deformación oscilatoria, ω es la frecuencia y t es el tiempo.

La rapidez de deformación está dada por la derivada de la ecuación anterior, como lo muestra la ecuación 3.

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t \quad (3)$$

Si el material es un sólido elástico ideal, el esfuerzo respuesta es proporcional a la deformación sinusoidal aplicada como estímulo y los dos estarán en fase (**figura 14a**) Si el material es un líquido viscoso puro, el esfuerzo respuesta es proporcional a la rapidez de deformación y estará fuera de fase con respecto a la deformación aplicada en un ángulo $\delta = \pi/2$ [33] (**figura 14b**).

La respuesta al estímulo de los materiales viscoelásticos es una respuesta combinada de ambos comportamientos, elástico y viscoso. Como consecuencia, el esfuerzo respuesta de un viscoelástico presenta un desfase de δ con respecto a la deformación aplicada, donde $0 < \delta < \pi/2$ (**figura 14c**). Lo anterior se puede representar mediante la **ecuación 4**.

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t + \delta \quad (4)$$

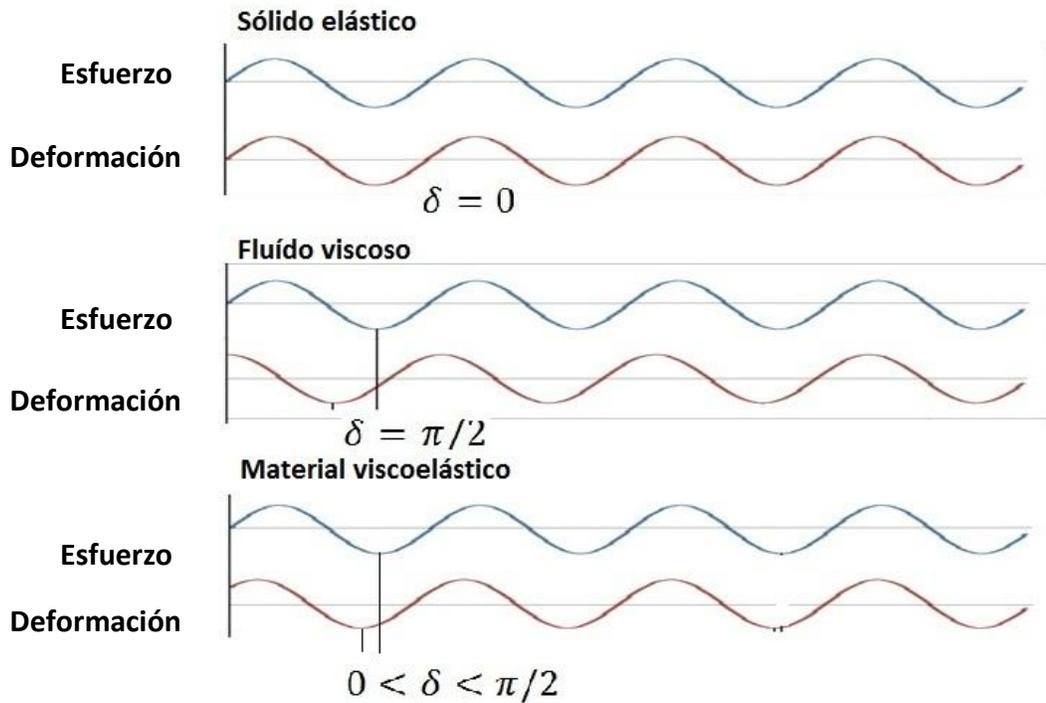


Figura 14.- Respuesta esfuerzo-deformación para diferentes tipos de materiales

Donde δ es el ángulo de desfase.

El comportamiento viscoelástico de un material a una frecuencia ω se caracteriza por las propiedades conocidas como módulo de almacenamiento o elástico, $G'(\omega)$ y módulo de pérdida o viscoso, $G''(\omega)$. Mediante la deconvolución de la ecuación 4 se obtiene la **ecuación 5**.

$$\sigma t = G' \omega \gamma_0 \text{sen } \omega t + G''(\omega) \gamma_0 \text{cos } \omega t \quad (5)$$

En un fluido viscoso ideal (fluido Newtoniano), donde la viscosidad no cambia con respecto a la rapidez de deformación, ni con el tiempo de aplicación de la deformación, la viscosidad se calcula por la **ecuación 6**. Bajo condiciones específicas de presión y temperatura.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

Donde η es viscosidad y τ es el esfuerzo de corte.

Sustituyendo la ecuación 3 correspondiente a la rapidez de deformación en la ecuación anterior (ecuación 6), se obtiene la fórmula para calcular la viscosidad para un material viscoelástico, la cual se muestra en la **ecuación 7**.

$$\tau = \eta\omega\gamma_0 \cos \omega t \quad (7)$$

Región viscoelástica lineal

Las pruebas oscilatorias deben llevarse a cabo dentro de una región llamada región viscoelástica lineal (LVR, por sus siglas en inglés). Para determinar la región viscoelástica lineal se realiza un barrido de valores de amplitud de la fuerza periódica que se aplica a la muestra, y que corresponden a un rango de valores de esfuerzos generados a una frecuencia constante. A este análisis se le denomina “análisis de barrido de esfuerzos”.

Conforme el esfuerzo incrementa, la deformación también incrementa. Habitualmente, el parámetro a medir es G' en función del esfuerzo y de la deformación.

Por ejemplo, en la gráfica que se obtiene al realizar un barrido de esfuerzos, la región viscoelástica lineal comprende la zona en la que, a ciertos esfuerzos la estructura interna de la muestra se mantiene estable, por lo tanto el módulo elástico(G') se mantiene constante. Cuando el esfuerzo aplicado comienza a exceder cierto límite la deformación comenzará a ser muy grande y se perderá la estructura elástica del material. En consecuencia los valores del módulo elástico comenzarán a decrecer. Un ejemplo es mostrado en la **figura 15**. Este tipo de análisis indica la región en la cual la deformación es lo suficientemente pequeña como para tener un módulo independiente de la deformación. La longitud de la región lineal viscoelástica se puede considerar una medida de estabilidad del material.

Se debe tener sumo cuidado de trabajar con esfuerzos que permitan deformaciones dentro del rango de la LVR.

Una vez que la región viscoelástica lineal fue determinada, se realizó un barrido de frecuencias a esfuerzo constante (amplitud constante) dentro de dicha región para determinar el comportamiento viscoelástico de cada compuesto. Se tomó como valor de esfuerzo constante el esfuerzo medio de la región viscoelástica lineal.

Todas las pruebas reológicas de este tipo fueron llevadas a cabo en un reómetro RheometricScientific modelo SR-5000, utilizando la geometría de placas paralelas.

Para un esfuerzo aplicado que varía sinusoidalmente con el tiempo, un material viscoelástico también responderá con una deformación sinusoidal para bajas amplitudes, es decir valores de esfuerzo en el rango dentro de la región viscoelástica lineal. Y presentando un ángulo de desfase en el tiempo, adjudicado a los movimientos moleculares y a la relajación, similar al funcionamiento básico del reómetro, el esfuerzo dinámico y la deformación están dados por las **ecuaciones 8 y 9**, respectivamente:

$$\sigma t = \sigma_0 \sin \omega t \quad (8)$$

$$\varepsilon t = \varepsilon_0 \sin \omega t - \delta \quad (9)$$

Midiendo la respuesta viscoelástica de la muestra, pueden ser determinados. Generalmente, en mediciones dinámicas los módulos son tratados por una ecuación compleja, como se observa en la **ecuación 10**, y en términos de esfuerzo cortante en la **ecuación 11**. El factor de pérdida está dado por la ecuación 12.

$$E^* = E' + iE'' \quad (10)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (11)$$

$$\text{Tan}\delta = \frac{G''}{G'} \quad (12)$$

Las propiedades viscoelásticas fueron analizadas en el modo de tensión usando un analizador mecánico dinámico modelo 8000 de “Perkin Elmer”.

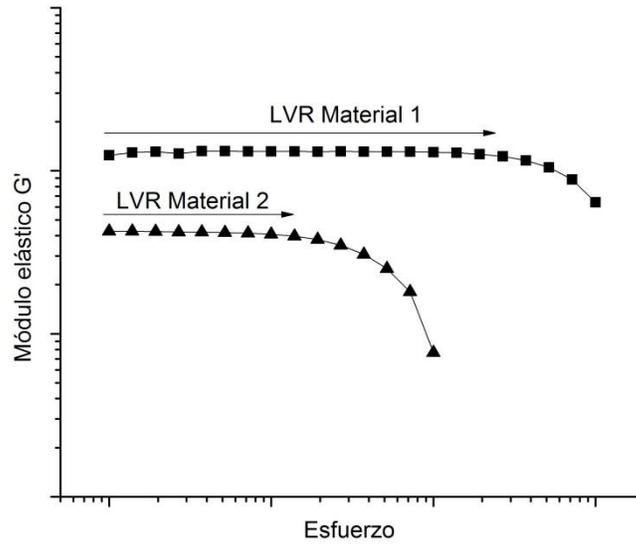


Figura 15.- Ejemplo de la región viscoelástica lineal para dos diferentes materiales.