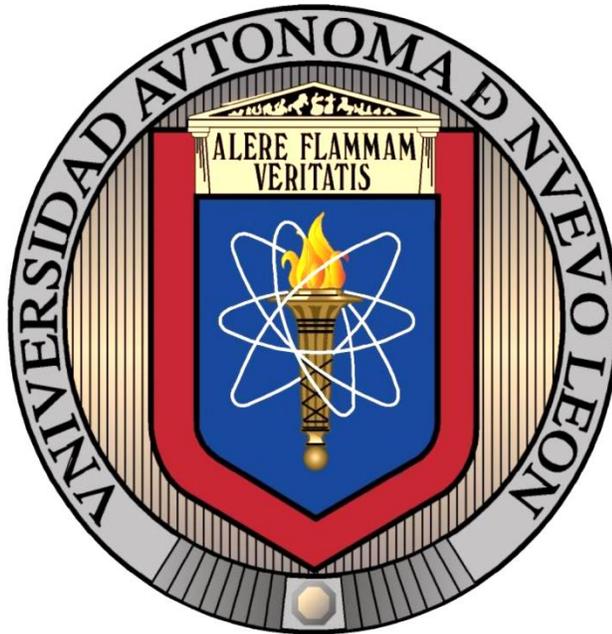


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



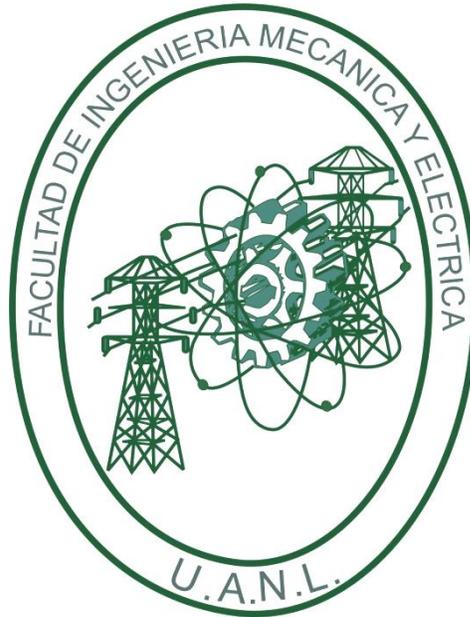
**“Preparación de compuestos poliméricos de
politereftalato de etilenglicol con óxido de
grafeno reducido”**

Por
Ing. Paloma Berenice Jiménez Vara

TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Octubre de 2013

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



**“Preparación de compuestos poliméricos de
politereftalato de etilenglicol con óxido de
grafeno reducido”**

Por
Ing. Paloma Berenice Jiménez Vara

TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Octubre de 2013

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 de Maestría "Preparación de compuestos poliméricos de politereftalato de etilenglicol con óxido de grafeno reducido", realizada por la alumna **PALOMA BERENICE JIMÉNEZ VARA**, con número de matrícula **1055997**, sea aceptada para su defensa como opción al Grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA** con Especialidad en **MATERIALES**.

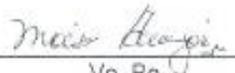
Comité de Tesis


Asesor

Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar


Revisor
Dr. Martín Edgar Reyes Melo


Revisor
Dr. Tomás Lozano Ramirez


Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de Estudios de Posgrado.

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Octubre de 2013

DEDICATORIAS

A Dios, por siempre respaldarme en cada proyecto de mi vida.

A mi esposo Raúl Alberto Blanco Esquivel por apoyarme y motivarme todo el tiempo durante mis estudios.

A mis padres, Silvia Vara Gudiño y Adolfo Jiménez Hernández, por su apoyo incondicional.

A mi abuelita María del Carmen Gudiño, por haber sido siempre un ejemplo de vida, admiración y motivación.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca asignada para la realización de mis estudios de maestría.

A mi asesor de tesis, el Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar, por darme la oportunidad de ser su alumna, por su apoyo en todo momento, atenciones, consejos y enseñanzas.

A la École Polytechnique de Montréal y al CIIDIT, por las instalaciones y apoyo brindado para la realización de esta tesis.

Al profesor Pierre Carreau y profesor Abdelah Aji, por su apoyo, tiempo, dedicación y consejos brindados, durante mi estancia en Montreal.

Al Dr. Edgar Reyes Melo por su asesoría y valor agregado que brindó a este trabajo de tesis.

A la Dra. Beatriz C. López Walle, por su apoyo, amistad y tutoría durante la maestría.

A mis amigos de la maestría, Ing. Antonio Elizondo, Jesus Puente, Mayra Llamas, Erika Márquez, Cynthia Guerrero, Alan González, Nathaly López, Verónica Camarillo, Sarahi Villalpando, Azael Torres, por su apoyo y amistad

A mis compañeros de la école polytechnique, Ángel Contreras, Maryam Dimi, Ahmad Zohrevand, Khalil Shahverdi, Amir Saffar, Abbas Ghanbari, Babak Esmaeili, Andrea Arias, Shervin Karami, Helia Sojoudi, Claire Cerclé, Ahmad, por su soporte y amistad brindada durante mi estancia.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1	3
INTRODUCCIÓN	3
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	4
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.4 HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO 2	6
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	6
2.1 Compuestos poliméricos	6
2.1.1 Introducción.....	6
2.2 Politereftalato de etilenglicol	7
2.2.1 Propiedades del politereftalato de etilenglicol	7
2.2.2 Compuestos poliméricos base PET	8
2.2.3 Compatibilización	10
2.3 Grafeno	13
2.3.1 Generalidades del grafeno	13
2.3.2 Métodos de síntesis del grafeno.....	15
2.3.3 Compuestos poliméricos con grafeno.....	17
2.4 Métodos de preparación de compuestos poliméricos	22
2.5- Método de preparación de compuestos poliméricos de PET/rGO	25
CAPÍTULO 3	26
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Introducción	26
3.1.1 Especificación del PET	26
3.1.2 Reactivos para síntesis del rGO y compatibilizante para compuestos	27
3.2- Síntesis del rGO	28
3.2.1- Procedimiento experimental para síntesis del rGO.....	28
3.2.2 Método de oxidación del grafito.....	30

[Escribir texto]

3.2.3 Solución reductora	32
3.2.4 Método de obtención del rGO sin compatibilizante.....	32
3.2.5 Método de obtención del rGO con compatibilizante.....	33
3.3 Caracterización del rGO	33
3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión	33
3.3.2 –Difracción de rayos x.....	34
3.4 Preparación de compuestos poliméricos.....	34
3.4.1 Preparación de materiales.....	34
3.4.2 Metodología experimental de mezclado en fundido.....	35
3.4.3 –Moldeo por compresión	36
3.5 Caracterización de compuestos poliméricos.....	37
3.5.1 Reometría rotacional	37
3.5.2 Análisis mecánico dinámico.....	38
3.5.3 Microscopía óptica	40
CAPÍTULO 4	41
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Introducción	41
4.2 Caracterización del rGO	41
4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión del rGO.....	41
4.2.2 Difracción de rayos X del rGO	43
4.3 Caracterización reológica del PET virgen.....	45
4.3.1 Reometría rotacional del PET.....	45
4.3.2 Análisis Mecánico Dinámico del PET	47
4.4 Caracterización de compuestos poliméricos.....	49
4.4.1 Microscopía óptica de compuestos sin compatibilizante.....	49
4.4.2 Microscopía óptica de compuestos con compatibilizante.....	52
4.4.3 Reometría rotacional de compuestos poliméricos	55
4.4.4 Análisis Mecánico Dinámico	61
CAPÍTULO 5	69
CONCLUSIONES.....	69
5.1 Conclusiones.....	69
5.2 Recomendaciones.....	71

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 72

ÍNDICE DE FIGURAS 78

ÍNDICE DE TABLAS..... 81

RESUMEN

En la actualidad el desarrollo de materiales compuestos forma parte de un gran número de investigaciones, debido a que se pueden aprovechar las propiedades de cada uno de los elementos constituyentes de éste y desarrollar un material avanzado con un mayor campo de aplicación.

El desarrollo de nuevos materiales va encaminado a satisfacer principalmente las necesidades de la industria pero a su vez también el área de investigación. Aunado a esto, la síntesis y preparación de estos materiales, cumplen con los requerimientos para aplicaciones en sistemas electrónicos, biológicos, aeronáuticos, etcétera.

En el presente trabajo de investigación, se prepararon compuestos poliméricos de Politereftalato de etilenglicol (PET) y óxido de grafeno reducido (rGO), como carga o material reforzante, una vez sintetizados estos materiales, se estudió su comportamiento reológico, también se analizó la dispersión del rGO en la matriz del polímero, así como su morfología. Es importante remarcar que el rGO utilizado en este trabajo de tesis fue obtenido por medio de la oxidación del grafito utilizando el método de Hummers y una posterior reducción química usando hidrosulfito de sodio. Aunado a lo anterior se evaluó un compatibilizante ionómero de poliéster (PETi), con la finalidad de homogenizar la dispersión del rGO en la matriz del polímero, la principal función del compatibilizante es promover la intercalación/exfoliación del material reforzante en la matriz polimérica.

Los materiales compuestos fueron sometidos a un estudio de microscopía óptica, con el fin de evaluar la dispersión del rGO en la matriz del polímero, así como su morfología. Los resultados obtenidos de este estudio nos muestran, que no se logró obtener una morfología con una distribución homogénea del rGO en la matriz polimérica, sin embargo, de entre todas las muestras analizadas se consiguió una mejor dispersión en el compuesto de (PET+PETi

5.0% en peso +rGO 0.1% en peso), lo cual se atribuye a la relación de compatibilizante/rGO que se aplicó a la muestra.

A su vez, también se realizó un análisis reológico a los materiales en “estado de fundido” y en “estado sólido”, con la intención de analizar las interacciones macromoleculares entre la matriz y el rGO.

Los resultados obtenidos mediante los análisis reológicos aportaron información importante referente al comportamiento macromolecular que existe en los compuestos y su procesamiento; se puede decir que el material compuesto de (PET+PETi5.0% en peso +rGO 0.1% en peso), es una buena opción para su procesamiento, esto en base al comportamiento reológico obtenido a bajas frecuencias, en este intervalo de frecuencias dicha muestra presentó menos viscosidad, lo que es conveniente para su procesamiento, debido a que requiere menos energía para su procesamiento.

Por otra parte, en los resultados obtenidos mediante la caracterización reológica de las muestras con un estado sólido aparente, el compuesto con mejores resultados, fue el mismo que en estado fundido (PET+PETi5.0% en peso +rGO 0.1% en peso), el cual, aunque no presentó un aumento apreciable en su módulo elástico, se observó que dicho módulo no tuvo un decremento significativo cuando la temperatura aumenta, en comparación con el PET virgen y el resto de los materiales preparados. Los resultados obtenidos mediante microscopía óptica también muestran que esta muestra presenta la mejor dispersión del rGO en la matriz polimérica.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 JUSTIFICACIÓN

El politereftalato de etilenglicol (PET) es un polímero termoplástico altamente versátil que posee entre sus propiedades, excelente resistencia química y térmica, así como buenas propiedades mecánicas. El PET es de gran importancia a nivel tecnológico como a nivel comercial, debido a su bajo costo y alto desempeño, entre sus usos más comunes, es utilizado como fibras sintéticas, películas, filamentos, fabricación de botellas y plásticos de ingeniería [1]. La necesidad de desarrollar polímeros mejorando sus propiedades mecánicas, ha traído consigo el desarrollo de compuestos poliméricos.

Se han reportado investigaciones sobre compuestos poliméricos de PET con diferentes materiales reforzantes o cargas, llamadas “*filler*”, para mejorar comúnmente sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El material reforzante debe presentar una influencia en la matriz polimérica, con la finalidad de modificar sus propiedades en comparación con el polímero virgen.

Por mencionar algunos ejemplos, en la literatura se reportan compuestos como lo son: el PET con montmorillonita modificada orgánicamente [2], PET con grafito expandido (GE) y arcilla [3], PET con sílice [4]. En los cuales, los resultados obtenidos fueron favorables dependiendo de las propiedades que se buscaban mejorar.

Sin embargo el descubrimiento del grafeno y compuestos poliméricos con grafeno [5], han hecho una aportación importante en la ciencia y la tecnología, jugando un papel moderno para ambas.

El grafeno ha abierto nuevas vías para el desarrollo de una amplia gama de materiales compuestos [6], debido a que posee excelentes propiedades y su fuente de obtención es de bajo costo (grafito); ha despertado un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales. Estudios recientes han demostrado los atributos del grafeno, como por ejemplo su alta conductividad térmica, así como resistencia mecánica similar a los nanotubos de carbono [7]. Como una importante alternativa para el aprovechamiento de las propiedades que presenta el grafeno, éste puede ser incorporado a matrices poliméricas y por ende reforzar mecánicamente al polímero.

Gracias a las características que presenta el politereftalato de etilenglicol y a que es ampliamente utilizado como materia prima para diversas aplicaciones, fue una de las razones más importantes para utilizar éste polímero para la preparación de los materiales compuestos realizados en la presente tesis. Así mismo, debido a las peculiaridades previamente mencionadas que presenta el grafeno, fue utilizado como material reforzante en la matriz del PET.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Preparar compuestos poliméricos constituidos de partículas de óxido de grafeno reducido dispersas en una matriz polimérica de PET, mediante la técnica de mezclado en fundido y caracterizar los materiales obtenidos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✚ Síntesis de las partículas de óxido grafeno reducido.
- ✚ Preparación de compuestos poliméricos con diferentes concentraciones de rGO.

✚ Análisis de propiedades reológicas y morfológicas:

-Caracterización reológica

Los compuestos se estudiarán principalmente desde un aspecto reológico, ya que de ahí se desprenden las propiedades del material, lo cual nos proporcionará información crítica e importante para su procesamiento y posibles aplicaciones futuras.

-Caracterización morfológica

A su vez serán caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica, con la intención de evaluar tanto su morfología, como la dispersión que presenta el material reforzante en la matriz polimérica, con y sin el uso de compatibilizante.

1.4 HIPÓTESIS

Mediante la técnica de mezclado en fundido será posible preparar compuestos poliméricos utilizando como matriz polimérica al PET y como material reforzante al óxido de grafeno reducido. Los cuales, empleando aspectos reológicos nos permitirán comprender el proceso de obtención de los compuestos, de los cuales se pretende impacten las partículas de grafeno de manera favorable al polímero.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

2.1 Compuestos poliméricos

2.1.1 Introducción

Los materiales compuestos, son materiales multifásicos obtenidos a través de la combinación artificial de diferentes materiales con el fin de alcanzar propiedades que los componentes individuales por sí solos no pueden ofrecer.

Estos materiales se pueden adaptar para diversas funciones eligiendo apropiadamente sus componentes, sus proporciones, sus distribuciones, sus morfologías, composición de la interfase entre los componentes, etcétera.

La estructura y morfología de un material compuesto está formada principalmente por una fase matriz y al menos otra fase, que pueden ser componentes o cargas. Estos pueden ser clasificados tomando como criterio de base al material empleado como matriz, que puede ser un polímero, un metal o inclusive un cerámico. También pueden ser clasificados de acuerdo a la morfología del material utilizado como carga, como pueden ser partículas, fibras, etcétera [8].

La tecnología y el costo de los materiales compuestos dependen en gran medida de la complejidad de su procesamiento; es decir, la manera en que se combinan los materiales para formar los compuestos [9]. El procesamiento depende en gran medida de la capacidad para unir los componentes y formar un material cohesivo. A menudo los tratamientos implican temperaturas elevadas y/o presiones. La temperatura y la presión requerida, así como el tiempo de procesamiento, están típicamente dictadas por las propiedades del material utilizado como matriz.

Los materiales compuestos pueden ser diseñados para satisfacer las necesidades de las tecnologías relacionadas con la industria aeroespacial, automovilística, la electrónica, la construcción, la energía, biomédicas y otras industrias. Esto ha propiciado que diversos grupos de investigación busquen la síntesis de los denominados compuestos poliméricos, lo cuales tienen como matriz a un polímero.

En la literatura se han reportado compuestos poliméricos utilizando el grafeno como material reforzante [6], en los cuales los resultados obtenidos muestran propiedades superiores, no solamente desde el punto de vista mecánico, sino que también se mejoran sus propiedades térmicas, eléctricas, así como su retardo a la flama. Es importante mencionar que el reforzamiento de dichas propiedades se han obtenido a bajas concentraciones del material reforzante en la matriz polimérica, se ha reportado que desde 0.15% en peso, hay un incremento en la conductividad eléctrica del compuesto. [10]

2.2 Politereftalato de etilenglicol

2.2.1 Propiedades del politereftalato de etilenglicol

El Politereftalato de etilenglicol o (PET), es un polímero termoplástico que se obtiene por una reacción química de policondensación del ácido tereftálico y el etilenglicol. Es uno de los polímeros más utilizados en la industria, en particular de bebidas embotelladas, debido a su bajo costo y alto rendimiento.

El PET puede cristalizar si es enfriado lentamente a partir de su “estado de fundido”. Si se enfría rápidamente aprox. 60°C/min, se obtiene el polímero en estado amorfo. Si este polímero se calienta de nuevo lentamente por arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g), se forman estructuras cristalinas cuando las moléculas tienen suficiente energía cinética para empezar a cristalizar. Este fenómeno, conocido comúnmente como cristalización en frío [11], ocurre en un intervalo de temperatura entre la T_g y la temperatura de fusión.

En la figura 2.1 se presenta la unidad repetitiva del PET, la cual está formada principalmente por un anillo de benceno el cual imparte cierta rigidez a la cadena, así como los grupos carbonilos que son polares y pueden interactuar con otras moléculas y formar interacciones del tipo Van der Waals.

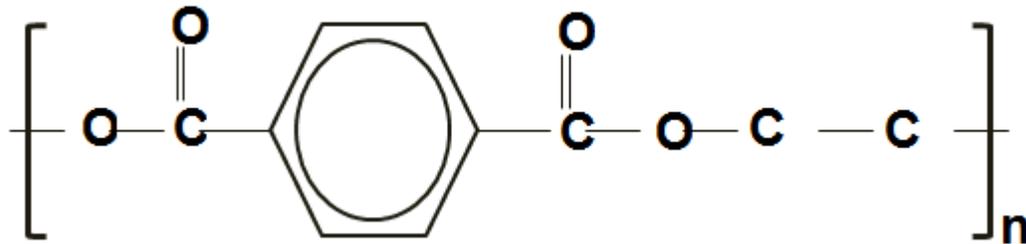


Figura 2.1- Unidad repetitiva del PET

Algunos valores de las propiedades más importantes del PET reportadas en literatura, son las siguientes:

Tabla 2.1- Propiedades reportadas del PET [12].

Propiedad	Valor	Unidades
Módulo de Young	1700	Mpa
Resistencia a la ruptura	50	MPa
Peso molecular	30,000-80,000	g/mol
Temperatura de transición vítrea	68-114	° C
Temperatura de fusión	265	° C

2.2.2 Compuestos poliméricos base PET

En la literatura se reporta gran diversidad de estudios de investigación acerca de compuestos poliméricos, con el objetivo de mejorar sus propiedades y desarrollar materiales más completos y por lo tanto, ampliar su campo de aplicación. El PET forma parte de estas investigaciones, fungiendo este como matriz polimérica, la cual ha sido reforzada con diferentes cargas o materiales

reforzantes, los cuales han contribuido a la mejora de sus propiedades. Por mencionar algunas investigaciones:

En el 2007, Anoop Anand K. y colaboradores [13], prepararon nanocompuestos de PET con nanotubos de carbono de pared simple o monocapa (SWNTs). La síntesis de estos materiales se llevó a cabo por medio del método de mezclado en fundido y moldeo por compresión, las muestras para su posterior análisis fueron preparadas en forma de películas. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación muestran que se logró un mejoramiento en las propiedades mecánicas y mediante un análisis mecánico dinámico realizado, se obtuvo que a bajas concentraciones de SWNTs el polímero fue sustancialmente reforzado. Con la incorporación de 1.0% en peso de SWNTs, el nanocompuesto mostró un aumento en su módulo de elástico por arriba del 50% y su resistencia a la tensión se incrementó a magnitudes cercanas al 25%. Estos resultados demostraron que aún y con una baja concentración de SWNTs, se presenta un reforzamiento mecánico importante en la matriz del PET.

M. Yazdani-Pedram y colaboradores en el 2010 [14], realizaron la oxidación de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) para introducir grupos carboxilos e hidroxilos en su superficie, con el fin de disminuir su grado de aglomeración y mejorar su posterior dispersión en una matriz polimérica. Se desarrollaron compuestos poliméricos de PET y de polipropileno o (PP), ambos con una concentración de 0.5% en peso de MWCNTs. Los compuestos se obtuvieron mediante el proceso de mezclado en fundido y se determinaron sus propiedades mecánicas. Para ambas matrices poliméricas, la inclusión de los MWCNTs, proporcionó mayor rigidez al compuesto, lo cual fue evidente en un aumento del módulo elástico del orden de 20-35%. Los compuestos a base de PET-MWCNTs presentan una tendencia a incrementar su resistencia a la tensión (37%), elongación máxima (19%) y módulo (17%), respecto al PET virgen. Sin embargo, se encontraron mayores incrementos en la resistencia (90%), módulo (23%) y elongación máxima (79%), cuando los MWCNTs se

oxidaron, debido a la generación de grupos funcionales OH y COOH en la superficie del MWCNTs, a lo que se atribuye una mejor dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica correspondiente.

En el 2013, Ahmad Al-Jabareen y colaboradores [15], reportaron los resultados obtenidos al producir nanocompuestos de PET con nano-plaquetas de grafito (GNPs), esto con la finalidad de mejorar las propiedades de barrera al oxígeno en el polímero. Las películas fueron preparadas por medio de mezclado en fundido, para posteriormente ser caracterizadas principalmente en cuanto a su permeabilidad. Los nanocompuestos obtenidos en este trabajo mostraron propiedades de barrera al oxígeno superiores a las películas del polímero virgen. Con 1.5% en peso de nano-plaquetas de grafito, su permeabilidad al oxígeno disminuyó en más del 99%.

2.2.3 Compatibilización

Los compatibilizadores, también conocidos como agentes de acoplamiento, son aditivos que cuando se adicionan a una mezcla de materiales inmiscibles durante un proceso como la extrusión, modifican las propiedades interfaciales de alguno de los componentes para mejorar la interacción entre ellos, estabilizando la mezcla en “estado fundido”. Los compatibilizantes facilitan la intercalación de las cadenas poliméricas consiguiendo una mejor dispersión del material reforzante, lo que nos permite una mejor morfología y los materiales resultantes pueden obtener mejores propiedades mecánicas. En la figura 2.2 se muestra una representación gráfica del efecto que produce el uso de un agente compatibilizante.

Se pueden presentar diferentes morfologías en la matriz polimérica cuando se agrega un material reforzante de estructura laminar:

Morfología agregada: Se presenta cuando la única interacción entre los componentes de la mezcla es mecánica. En este tipo de mezclas el material reforzante no se dispersa de manera homogénea entre las cadenas poliméricas, quedando solo como un agregado; y se obtiene un compuesto con separación de fases. En este caso no existe una completa dispersión, en consecuencia la mejora de propiedades es pobre, por lo general este escenario corresponde al de un material convencional que se dispersa en una matriz polimérica, figura 2.3c.

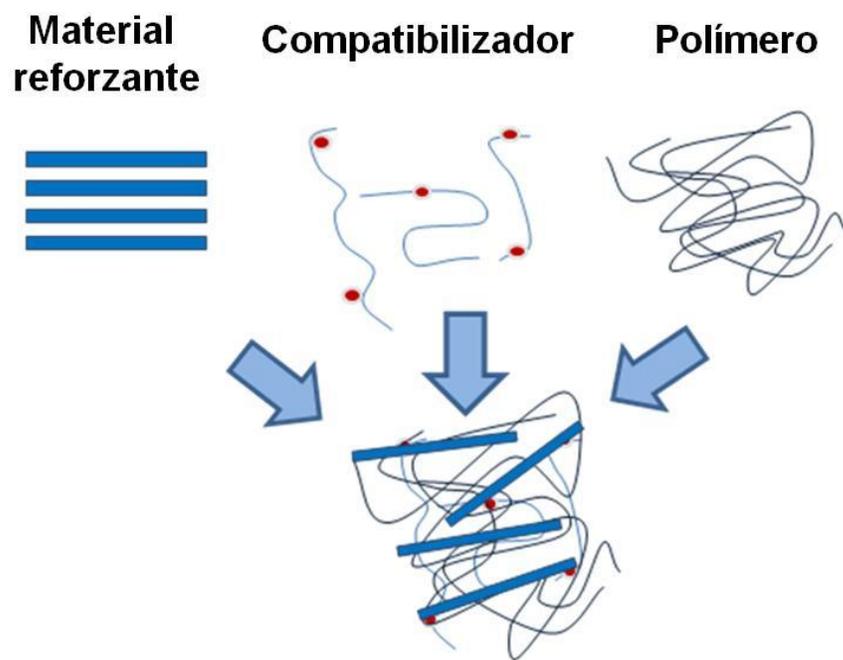


Figura 2.2 – Esquema representativo del efecto del compatibilizante en un material compuesto.

Morfología intercalada: Para este tipo de materiales compuestos, se logra un cierto nivel de intercalamiento entre una o varias cadenas poliméricas y el material reforzante, figura 2.3a. La intercalación del polímero incrementa el espaciado entre el material reforzante. Es posible encontrar estructuras combinadas de morfología intercalada y agregada.

Morfología exfoliada o delaminada: Esta morfología se presenta cuando se consigue dispersar completamente el material reforzante en el polímero. Si las interacciones entre ambos materiales son favorables, es posible obtener esta morfología [16]. Las estructuras exfoliadas muestran mejores propiedades mecánicas comparadas con los sistemas intercalados, figura 2.3b.

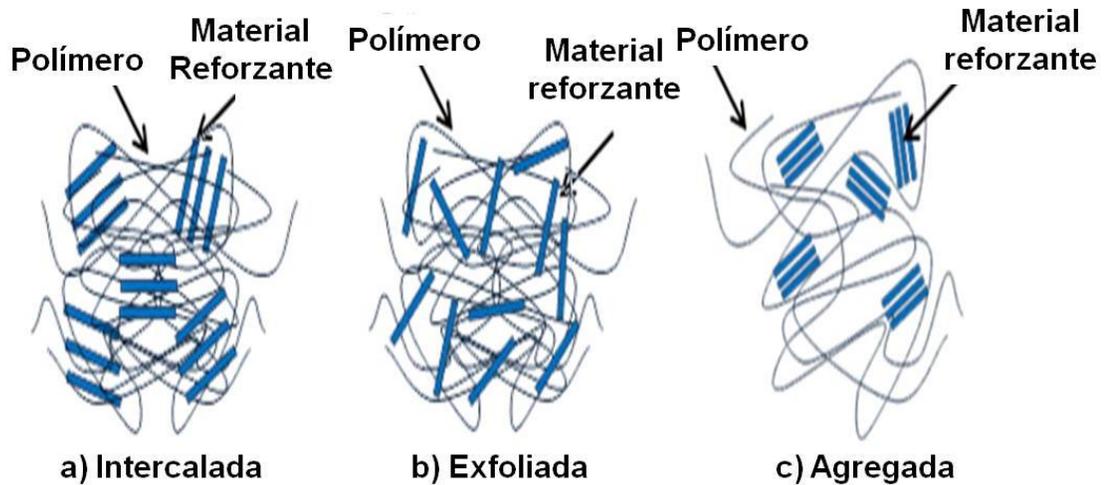


Figura 2.3- Representación gráfica de posibles estructuras de la matriz del polímero y un material reforzante con geometría laminar.

La estructura exfoliada es la morfología deseada cuando se desarrolla un proceso de síntesis de un material compuesto, ya que se busca una buena dispersión del material reforzante en la matriz polimérica, permitiéndonos obtener un mejoramiento en las propiedades. El uso de un compatibilizante contribuye a la formación de una interacción apropiada entre el polímero y el material reforzante, que se manifieste en un incremento de sus propiedades mecánicas principalmente.

Se han utilizado diferentes compatibilizantes para desarrollar mezclas de polímeros, así como, polímeros con materiales inorgánicos.

En el 2005, Grant D. Barber y colaboradores [17], publicaron un artículo donde se investigó sobre nanocompuestos de arcilla montmorillonita (MMT) modificada con compatibilizante ionómero de poliéster (PETi) que se produjeron mediante mezclado en fundido por extrusión. Los resultados de este estudio mostraron que con un bajo contenido de PETi, 1.8% mol, se alcanzó una exfoliación significativa de la arcilla MMT orgánicamente modificada. Se presume que las interacciones iónicas creadas por la incorporación de grupos sulfonato aleatorios en la base principal del PET contribuye a una mejor dispersión de la MMT. Se demostró que aumentando la cantidad iónica en el PET, aumentó la dispersión de las plaquetas de arcilla. La incorporación de arcilla en el PET, incrementó el módulo de Young de 1,100MPa del PET virgen a 1,500MPa para el material compuesto con 5.0% de MMT. Mientras se incrementaba el contenido iónico, se incrementaba el módulo de Young.

2.3 Grafeno

2.3.1 Generalidades del grafeno

El grafeno es el nombre que se le da a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados figura 2.4a, formando una red 2D que se asemeja a un panal de abejas. Es el componente estructural básico de todos los demás elementos gráfiticos, cuando es envuelto en 0D; forma los fulerenos, cuando es enrollado; forma los nanotubos 1D, así como también cuando está en capas apiladas en 3D; forma el grafito figura 2.4b [18].

El término grafeno fue recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), para remplazar el término de “láminas de grafito”, el cual se consideró inadecuado en la investigación de estructuras simples de carbón.

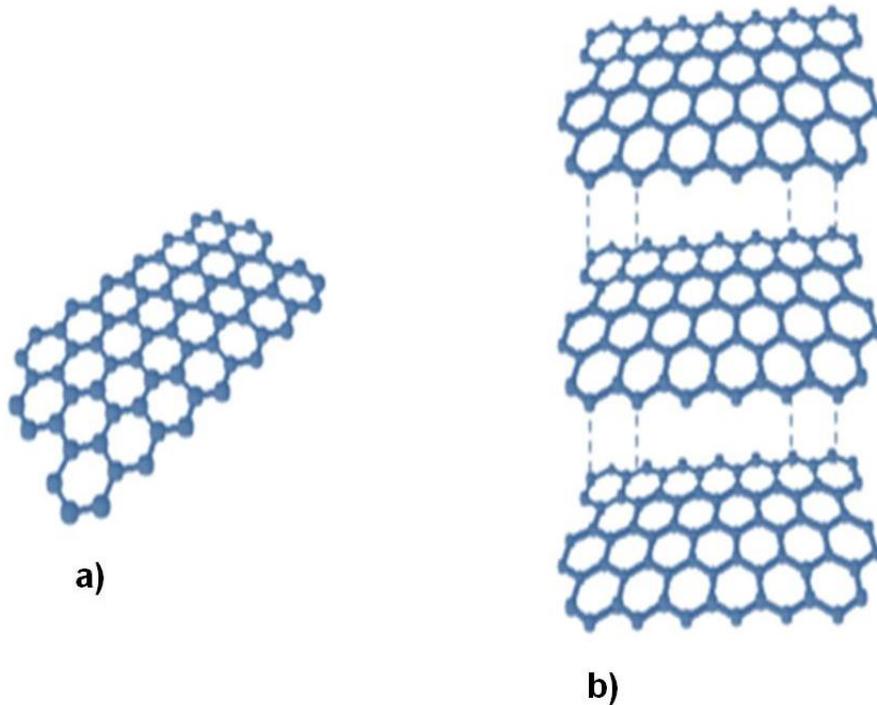


Figura 2.4– Representación gráfica de la, a) estructura del grafeno, b) estructura del grafito.

Estudios recientes demuestran que el grafeno puede ser utilizado como un material reforzante, de manera viable y económica en la preparación de materiales compuestos como sustituto de los nanotubos de carbono (CNT) [19]. Esta es una de las razones por las que ha recibido principal atención, aunado a esto, posee excelentes propiedades mecánicas, como su módulo elástico ($\sim E=1.02$ TPa), así como su resistencia a la tensión ($\sigma=130$ GPa) [20] y conductividad térmica de $\sim 4840-5300$ W/mK a temperatura ambiente [21]. Es importante remarcar que los valores anteriormente mencionados, son reportados para el grafeno monocapa y que éstos varían dependiendo si el grafeno obtenido es de tipo monocapa, bicapa o multicapa.

Sin embargo, las propiedades mecánicas son dependientes de la concentración del material reforzante y de la dispersión de éste en la matriz del polímero, la interfase que existe entre ellos, la relación aspecto del reforzante, etcétera [22].

La naturaleza del grafeno hace que sea difícil de dispersar en la mayoría de los polímeros; su baja solubilidad en solventes orgánicos limita sus aplicaciones, aunque puede interactuar eficientemente con un grupo limitado de polímeros que contienen anillos aromáticos. Para hacer el grafeno más compatible con las matrices poliméricas y así incrementar su dispersión, generalmente se sugiere su modificación química.

2.3.2 Métodos de síntesis del grafeno

En la actualidad, el grafeno se puede producir siguiendo cuatro diferentes rutas [23], las cuales incluyen la deposición química de vapor, la exfoliación micro-mecánica del grafito, el crecimiento epitaxial en una superficie aislante eléctricamente y la exfoliación de óxido de grafito seguida de una reducción química.

La deposición química de vapor (CVD), es una técnica en la que se hace incidir un gas con carbono sobre una superficie metálica a muy alta temperatura, por ejemplo, etileno en una superficie de níquel. Esta técnica es ideal para obtener grafeno monocapa [24].

La exfoliación micromecánica de grafito, también se conoce como el método de "cinta adhesiva", [25] el cuál por medio de la cinta se logra exfoliar una hoja de grafeno a partir del grafito, esta técnica es la que les permitió a Novoselov y Geim, aislar una hoja de grafeno en el 2004 y obtener el premio nobel de física en el 2010.

El método de crecimiento epitaxial en superficies eléctricamente aisladas tales como SiC [26], donde se produce el crecimiento de hojas individuales de grafeno. Una capa delgada de grafito crece en un sustrato de carburo de silicio comercial por medio de descomposición térmica. Una lámina simple de grafeno queda impresa en dos dimensiones en el grafito/SiC.

Otro método es la preparación de grafeno mediante la exfoliación de óxido de grafito, seguido por una reducción química, obteniendo el óxido de grafeno reducido (rGO); esta técnica ofrece la posibilidad de obtener grandes volúmenes de producción [23] y además es muy versátil en términos de ser adecuada para la funcionalización química. Hasta ahora, este método es considerado como la mejor ruta posible para la producción industrial a gran escala del grafeno, gracias a que el procedimiento es sencillo y de bajo costo [27].

Uno de los objetivos más importantes para cualquier método de reducción, es producir grafeno similar al obtenido en forma directa por el método de exfoliación mecánica, de individuales láminas de grafeno. Porque, cuando el grafeno es reducido químicamente, los residuos de los grupos funcionales y defectos, afectan la estructura plana del carbón, por lo que el rGO presenta una diferencia en las propiedades en comparación al grafeno obtenido mediante otros métodos.

2.3.3 Compuestos poliméricos con grafeno

Como se ha comentado previamente se han desarrollado materiales compuestos con una gran diversidad de materiales reforzantes como los CNT, grafito expandido, fibras de carbón, etcétera. Sin embargo, los recientes avances en los procesos de síntesis de grafeno y rGO, han generado el gran interés de incorporar este material en matrices poliméricas, con el fin de mejorar las propiedades del polímero, aunque no han sido muy investigados los compuestos poliméricos de PET con grafeno, se muestran a continuación algunos de los trabajos más relevantes al respecto.

En el 2010 Hao-Bin Zhang y colaboradores [28], realizaron una investigación de compuestos poliméricos de PET reforzados con grafeno, con la finalidad de estudiar sus propiedades eléctricas. Los materiales se prepararon por medio del método de mezclado en fundido en una cámara mezcladora interna, después, las películas fueron obtenidas mediante moldeo por compresión. El análisis morfológico por TEM, figura 2.5, reveló que el grafeno se compone de abundantes apilamientos finos de unas cuantas hojas de grafeno monocapa. Se presume, que estas hojas arrugadas y apiladas pueden vincular hojas de grafeno individuales, dando como resultado una alta conductividad eléctrica. Las láminas de grafeno mostraron una dispersión uniforme dentro de la matriz del polímero, figura 2.6, la buena dispersión de las hojas de grafeno, se atribuye a una interacción apropiada entre el oxígeno y los grupos funcionales hidroxilos en la superficie del grafeno y los grupos químicos polares que presentan las cadenas poliméricas del PET.

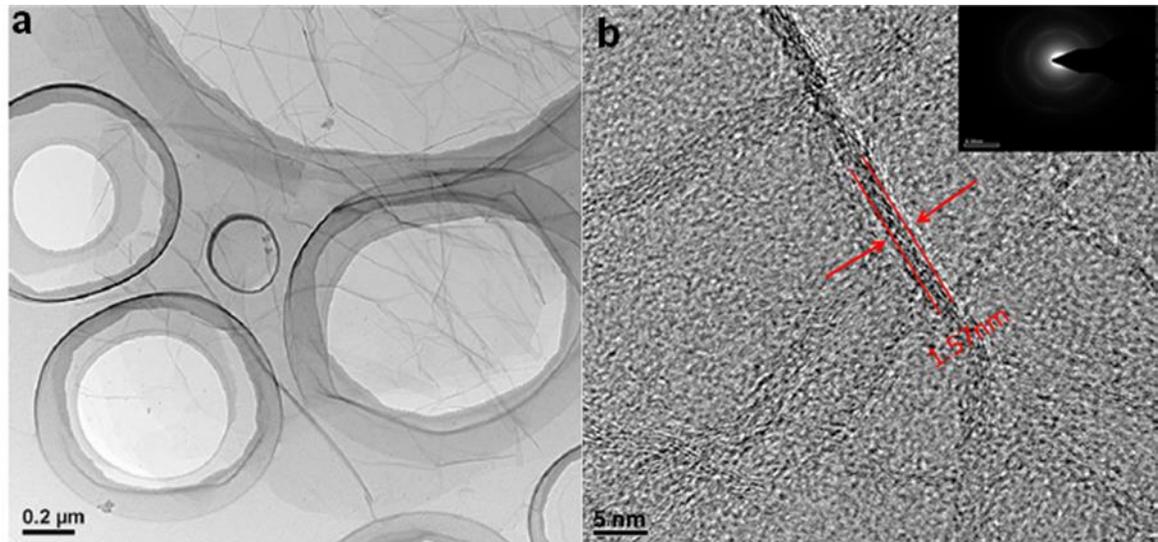


Figura 2.5– Imágenes de TEM de a) baja y b) alta magnificación del grafeno.

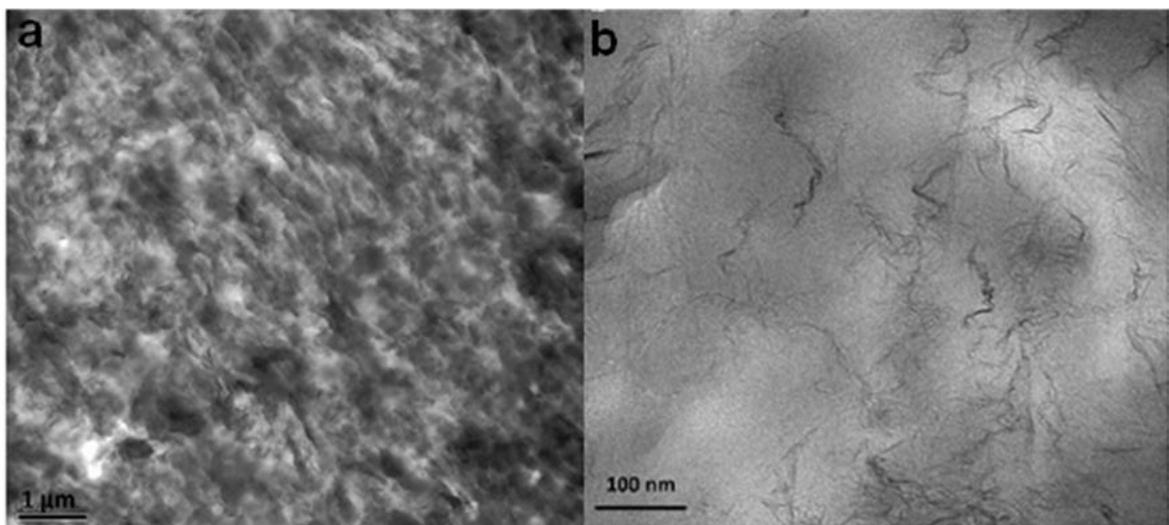


Figura 2.6– Imágenes de TEM de a) baja y b) alta magnificación de los nanocompuestos de PET con 3.0%vol. de grafeno.

En el difractograma, figura 2.7, se obtuvo una amplitud a los 26.6° para el grafito, después apareció una nueva amplitud a los 13.9° , indicando la oxidación. Posteriormente fue analizado el grafeno, el cual no presentó un pico de difracción, lo cual es un indicio de la presencia de las láminas de grafeno. La incorporación de grafeno mejoró considerablemente la conductividad eléctrica del PET, pasando de un valor inicial de $2.0 \times 10^{-13} \text{Sm}^{-1}$ hasta $7.4 \times 10^{-2} \text{Sm}^{-1}$ con un ligero incremento en el contenido del grafeno de 0.47% a 1.2% vol.

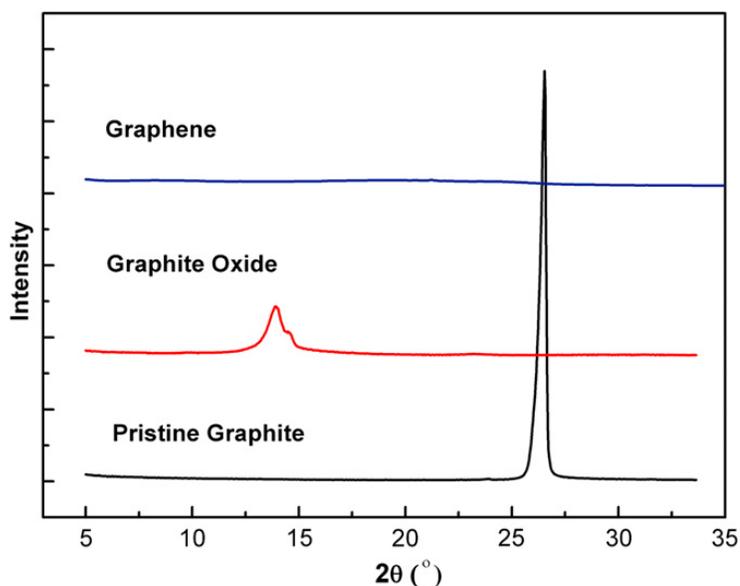


Figura 2.7– Patrones de difracción de rayos X del a) grafito, b) óxido de grafito y c) el grafeno.

En el 2011 Meilu Li y colaboradores [29], utilizando la técnica de mezclado en fundido prepararon compuestos poliméricos de PET con grafito exfoliado (EG) a diferentes concentraciones, con la intención de mejorar su estabilidad térmica, propiedades mecánicas y eléctricas. El EG se obtuvo a partir de la oxidación del grafito natural por medio del método de Staudenmaier y finalmente se realizó un tratamiento térmico a 1050°C durante 30s. Los resultados obtenidos en el XRD, figura 2.8, demostraron que efectivamente el EG sintetizado se compone de capas de grafeno, debido a que no presentó la amplitud del pico de difracción $2\theta=26.5^\circ$, que se encontró en el grafito natural (NG). En el grafito con tratamiento ácido (AG) se percibieron dos picos débiles debido a la oxidación del NG.

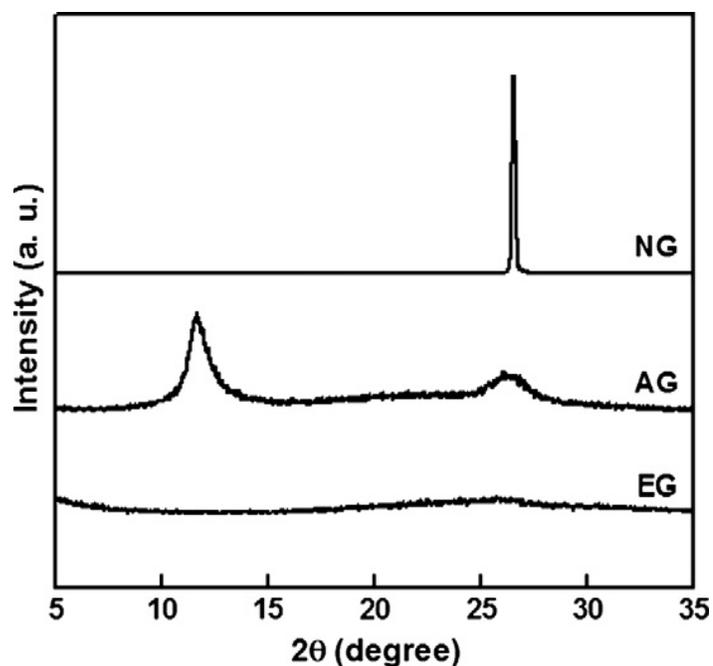


Figura 2.8– Difracción de rayos X del NG, AG y EG.

En los compuestos preparados se emplearon contenidos de EG de 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0% en peso. Los resultados concluyeron que la temperatura de degradación térmica de los compuestos PET/EG, mejoraron sustancialmente con el incremento del contenido de EG. Con un contenido de 7.0% en peso de EG, se logró un incremento del 56% en el módulo de almacenamiento en comparación con el PET virgen. Así mismo, la resistividad de volumen fue medida, tanto en el PET virgen, como en el compuesto con EG al 7.0 % en peso, en los cuales se obtuvieron valores de $\sim 10^{16}$ y $\sim 10^6$ Ω -cm, respectivamente.

Recientemente, en el 2012, Jian Chen y colaboradores [30], sintetizaron una película de grafeno utilizando la técnica de deposición química de vapor (CVD) en un sustrato de PET. Las propiedades nano-mecánicas del grafeno/PET (G/PET), fueron investigadas por medio de nanoindentación. La dureza y el módulo del G/PET, fueron 97% y 16% más altos, respectivamente, que las resultantes en el sustrato de PET.

Así mismo, en el 2012, Sang Hwa Shim y colaboradores [31], realizaron una investigación, en la cual funcionalizaron el óxido de grafeno (fGO) con la finalidad de que pudiera ser dispersado homogéneamente como monocapas exfoliadas en diversos solventes orgánicos, sin sufrir la degradación de su tamaño y forma de la hoja del óxido de grafeno, figura 2.9. Los compuestos fGO/PET fueron preparados por medio de mezclado en solución con diferentes concentraciones. La adición de una pequeña cantidad del fGO de 0.5% en peso en el PET, mejoró la resistencia a la tensión, los valores obtenidos se muestran en la figura 2.10, su mejora se atribuye a la dispersión homogénea del fGO en la matriz del polímero.

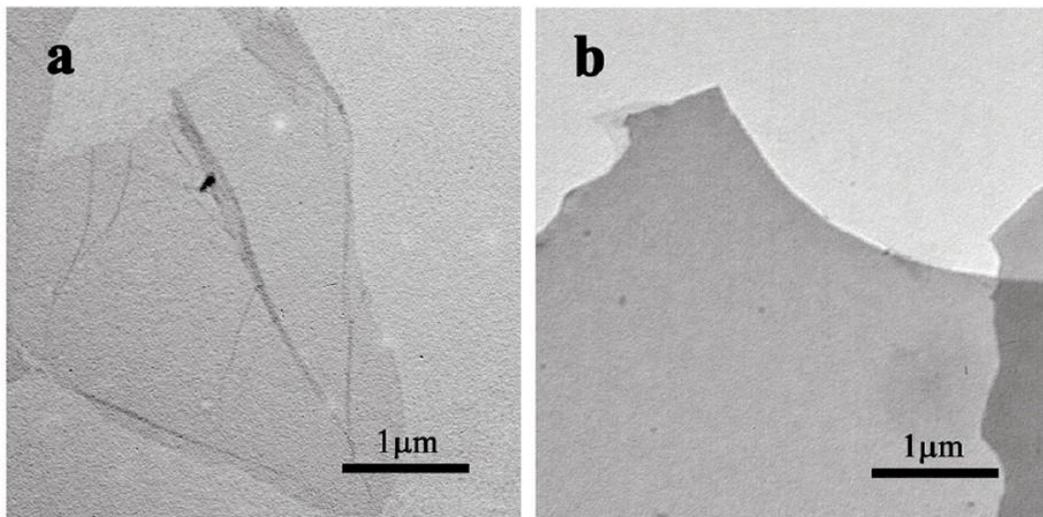


Figura 2.9– Imágenes de TEM del a)GO y b) fGO.

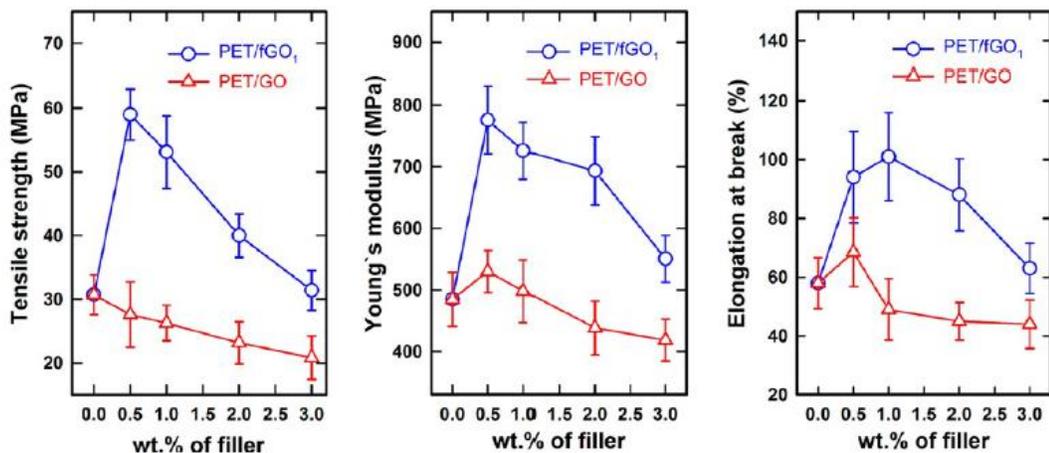


Figura 2.10-Propiedades mecánicas del PET/fGO y PET/GO en función a su contenido de GO y fGO.

2.4 Métodos de preparación de compuestos poliméricos

Los métodos más comunes para la preparación de compuestos poliméricos con grafeno son los siguientes:

- ✚ Mezclado en solución
- ✚ Polimerización *in situ*
- ✚ Mezclado en fundido

Mezclado en solución

Es la técnica más común y se usa cuando el polímero es soluble en agua y en solventes orgánicos comunes como acetona, cloroformo, tolueno, etc. Esta técnica consiste en la solubilización del polímero en algún solvente para después mezclarlo con la solución del grafeno. Para homogeneizar la dispersión de las láminas de grafeno en el solvente, se puede aplicar ultrasonido, produciendo así una suspensión metaestable. Sin embargo es importante mencionar que el tiempo de exposición de ultrasonido de alta potencia puede inducir defectos en las hojas de grafeno que son perjudiciales para las propiedades del compuesto.

La funcionalización de las hojas de grafeno ayuda a la obtención de una mayor cantidad de hojas y permite la dispersión en agua y otros solventes orgánicos. Durante la mezcla, el polímero cubre la superficie de las hojas individuales de grafeno y conecta cada hoja, después el solvente es removido. El mezclado en solución del GO y rGO tiende a la aglomeración de las láminas durante la lenta evaporación del solvente, resultando una distribución heterogénea de las hojas en la matriz del polímero.

Polimerización *in situ*

Esta técnica de preparación envuelve los mismos procedimientos utilizados en la mezcla en solución, solo que el GO ó rGO son dispersados primeramente en un solvente, en el que posteriormente se disuelve en uno ó varios monómeros acompañados de un iniciador, para iniciar el proceso de polimerización. Al igual que en la mezcla en solución, las hojas de GO y el rGO mejoran la dispersión inicial en el monómero líquido y subsecuentemente en el compuesto final.

La polimerización *in situ* incrementa espaciado interláminar [19] y exfolia la estructura de capas de grafito por la intercalación de monómeros que generan los polímeros después de la polimerización, produciendo una buena dispersión del grafeno en la matriz del polímero.

Mezclado en fundido

Esta técnica implica altas temperaturas (hasta 500°C) y esfuerzos de corte elevados (hasta 400N-m) para dispersar la fase reforzante en la matriz del polímero. Estos parámetros dependerán tanto de la temperatura de fundido del polímero como la fuerza de corte necesaria para obtener un buen mezclado y dispersión sin sobrepasar el tiempo al que puede estar expuesto el material en la cámara sin empezar a degradarse. El proceso evita el uso de solventes.

La alta temperatura permite al polímero fundirse y permite la fácil dispersión o intercalación del GO ó rGO. Este método es el menos efectivo referente a la dispersión de las hojas de grafeno comparado con la mezcla en solución, debido a la alta viscosidad que presenta el compuesto al incrementar la carga de hojas. El proceso puede ser aplicado para polímeros polares o no polares, sin embargo, esta técnica es más práctica para la manufactura de materiales compuestos termoplásticos en gran escala para uso industrial.

En la figura 2.11, se muestra una representación gráfica de los métodos de preparación de compuestos poliméricos con un material reforzante de geometría laminar, el cual puede ser representado por el grafeno.

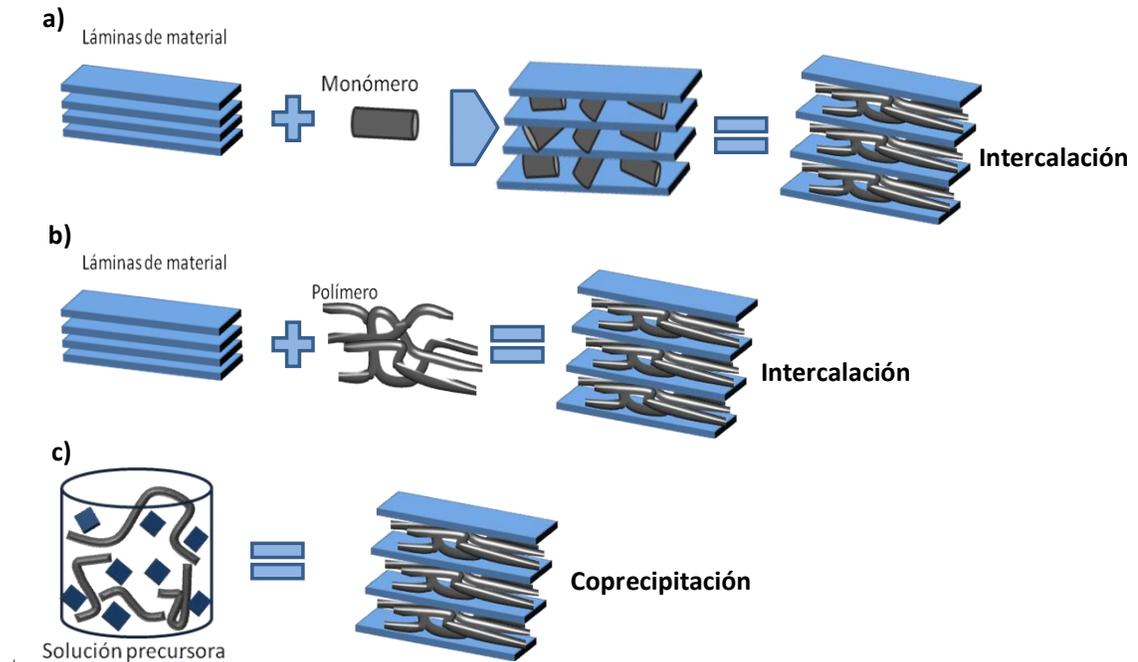


Figura 2.11– Representación gráfica de los métodos de preparación de compuestos poliméricos, a) Polimerización *in situ*, b) Mezclado en fundido y c) Mezclado en solución.

2.5- Método de preparación de compuestos poliméricos de PET/rGO

Como se comentó previamente la técnica de mezclado en fundido, es una de las más empleadas en el ámbito industrial, por lo cual es importante mencionar algunas de las características de procesamiento. Será tomada como referencia la cámara interna de mezclado “*Brabender mixer*”, debido a que son los mezcladores internos más comúnmente usados en el procesamiento de polímeros. La cámara mezcladora interna, consta de dos rotores que giran en dirección opuesta a una misma velocidad en (rpm), la cual puede ser configurada por el usuario. El polímero es calentado hasta el punto de fundido, los rotores aplican un torque a la muestra y se alcanzan esfuerzos de corte, dando como resultado un mezclado dispersivo. La cámara de mezclado cuenta con una capacidad de 30 cm³.

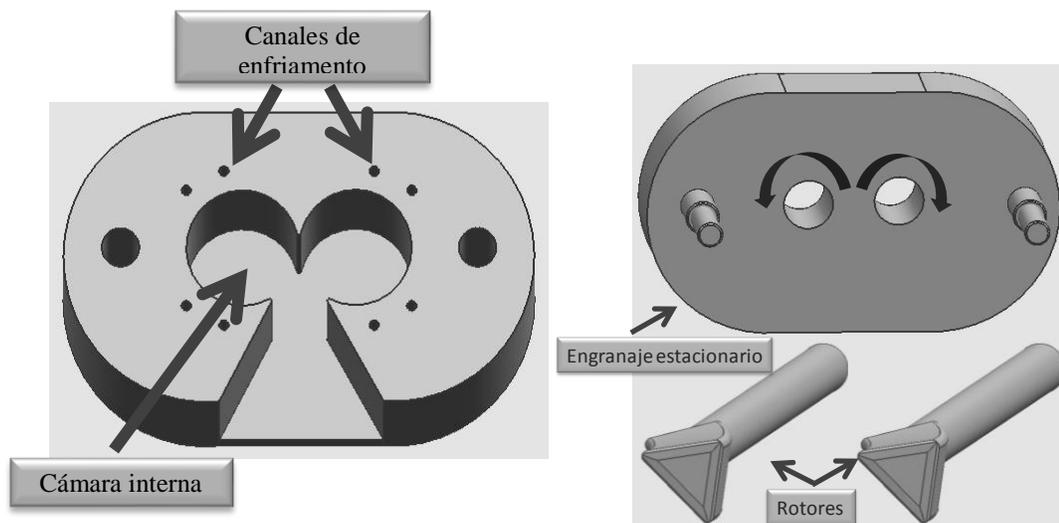


Figura 2.12 – Representación esquemática de los componentes del “*brabender mixer*”.

El “*brabender mixer*” consiste en una cámara mezcladora, figura 2.12, y una unidad mezcladora con engranaje estacionario. Además, consta con sistemas de seguridad electrónicos para proteger tanto a la mezcladora como a la unidad de daños debido a sobrecargas. El calentamiento y enfriamiento se realiza a través de un termostato.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este capítulo se describen los materiales empleados en el presente trabajo, así como, la explicación a detalle de la técnica experimental de síntesis del rGO, el método de preparación de los compuestos poliméricos, además, de la caracterización realizada a cada uno de ellos.

3.1.1 Especificación del PET

El PET (Laser 7000 grado botella), fue adquirido con el proveedor DAK Americas en forma granular. Algunas de las propiedades de este polímero proporcionadas en la hoja de especificación del producto, se pueden observar en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 – Propiedades del PET grado botella.

Propiedad	Valor	Unidad
Viscosidad intrínseca	84 ± 2	cm ³ /g
Contenido de humedad	.25 max	% peso
Cristalinidad	> 35	%
Tamaño de partícula (forma: esfera)	3.5	Mm
Temperatura de fusión	250	°C

Debido a que el PET es un material higroscópico, esto es que presenta la capacidad de absorber la humedad del medio ambiente, es necesario secarlo en el horno antes de cualquier proceso. La remoción de humedad puede ser alcanzada por calentamiento del PET bajo secado por aire o vacío.



Figura 3.1- PET granular utilizado.

3.1.2 Reactivos para síntesis del rGO y compatibilizante para compuestos

El grafito empleado para la obtención del rGO fue suministrado por Aldrich Chemicals, en forma de polvo y con un tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$. Los materiales reactivos para la obtención del rGO son mostrados en la tabla 3.2, así como el compatibilizante utilizado en la preparación de los compuestos más adelante.

Tabla 3.2 – Materiales reactivos y compatibilizante.

Material	Fórmula molecular	Proveedor
Permanganato de potasio	KMnO_4	Aldrich Chemicals
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Aldrich Chemicals
Peróxido de Hidrógeno	H_2O_2	Aldrich Chemicals
Nitrato de sodio	NaNO_3	Aldrich Chemicals
Hidróxido de Sodio	NaOH	Aldrich Chemicals
Hidrosulfito de Sodio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Aldrich Chemicals
Ionómero poliéster	-	Eastman AQ

3.2- Síntesis del rGO

3.2.1- Procedimiento experimental para síntesis del rGO

La producción del grafeno por reducción química del óxido de grafito (GO), envuelve tres pasos generales, figura 3.2; el primero es la oxidación del grafito, el cual se puede realizar siguiendo tres métodos: Brodie [32], Staudenmaier [33] y Hummers[34]. Brodie y Staudenmaier usan una combinación de clorato de potasio con ácido nítrico para oxidar el grafito, mientras que Hummers usa permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico. Este último método es el más utilizado [35].

El óxido de grafito (GO) es soluble en agua, por lo que se prepara una solución acuosa de GO y se procede a separar las láminas que lo forman, exfoliándose éstas fácilmente mediante agitación mecánica o sometiendo la solución a ultrasonido. A las láminas simples obtenidas después de la exfoliación del GO se le llama óxido de grafeno (GrO). Este material deberá ser sometido a un proceso de reducción química para obtener el óxido de grafeno reducido ya sea química (rGO) o térmicamente (TRGO).

La reducción química del GrO puede ser desempeñada para producir grafeno a granel químicamente modificado, lo que resulta adecuado para aplicaciones de materiales compuestos [36]. Por lo que ha recibido una considerable atención de muchos investigadores, ya que conserva gran parte de las propiedades del grafeno puro, el cual es obtenido en forma directa por el método de exfoliación mecánica.

Existen diferentes agentes reductores para el óxido de grafeno, los más comúnmente utilizados son hidracina o dimetil-hidracina [27]. Sin embargo estos agentes son sumamente tóxicos, por lo que la producción del rGO mediante estos agentes, ha sido limitada.



Figura 3.2- Diagrama representativo de las etapas para la obtención del óxido de grafeno reducido térmica o químicamente.

Durante el proceso de oxidación, se crean diferentes grupos químicos funcionales en los bordes de la estructura del grafito como grupos hidroxilos, epóxicos y carboxílicos. Debido a que el GO es muy reactivo, puede reducirse fácilmente con agentes químicos o por tratamiento térmico para dar lugar al rGO.

Mediante el proceso de reducción química, los grupos funcionales de la superficie del GO son en gran parte removidos, más no completamente, por lo que también es llamado “grafeno químicamente modificado” (CMG).

En la figura 3.3 se muestra la estructura típica del GO preparada por método Hummers, donde se observa la existencia de un gran número de grupos funcionales. La síntesis del rGO se llevó a cabo mediante la reducción química, previa exfoliación del óxido de grafito. El agente reductor utilizado fue el hidrosulfito de sodio, el cual se ha comercializado por muchos años en la industria de los colorantes; aparte de ser un método sencillo y natural, este agente reductor es hasta ahora un método con un gran potencial para uso comercial en la producción de grafeno [27] y sus compuestos.

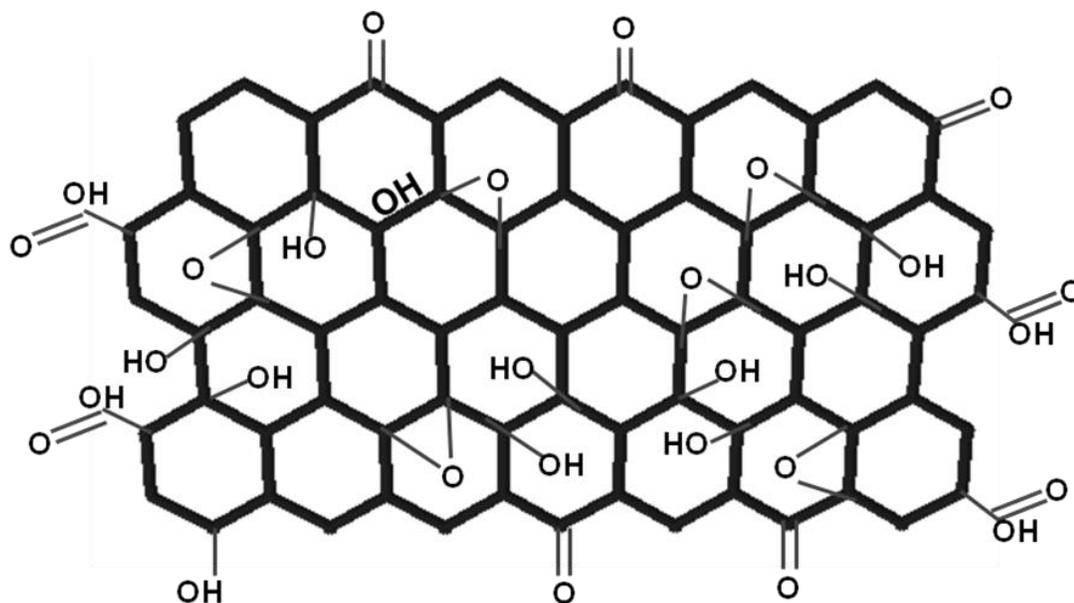


Figura 3.3- Estructura típica del GO preparado por método Hummers.

3.2.2 Método de oxidación del grafito

Materiales

Para la oxidación de grafito por medio del método de Hummers se utilizó: Permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%), peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), nitrato de sodio (NaNO_3) y grafito en polvo. Todos los materiales fueron utilizados tal como se recibieron.

Procedimiento

- Se prepara una solución en un vaso de precipitado con 6g de grafito en polvo y 3g de nitrato de sodio en 150ml de ácido sulfúrico enfriado en un baño de hielo a 0°C . La solución se agita vigorosamente por medio de un agitador magnético a 900 rpm durante 10 minutos. Posteriormente se añade lentamente a la solución 18g de KMnO_4 , el cual provoca un incremento en la temperatura, por lo que hay que agregarlo cuidadosamente, evitando que se excedan los 20°C . Después de haber

agregado completamente el KMnO_4 , el baño de hielo se retira y se deja la solución en agitación a 900 rpm hasta que se alcance la temperatura ambiente. Cuando esto suceda se deja todavía en agitación durante 2 horas.

- Después de lo anterior, se agregan al sistema 300 ml de agua destilada, manteniendo la temperatura por debajo de 98°C durante 3 horas, agitándose a 100 rpm. Posteriormente se agregan 840 ml más de agua destilada. Se prepara un concentrado de 45ml de H_2O_2 en 105ml de agua destilada, el cual se agrega a la solución principal; lo anterior produce efervescencia y un cambio de color café a amarillo brillante, indicando lo anterior que la oxidación del grafito se llevó a cabo.
- La solución del óxido de grafito (GO) se filtra al vacío, obteniéndose una pasta de color café, debido a la remoción de gran parte de los reactivos utilizados. La pasta fue lavada con agua destilada y filtrada de nuevo. Este procedimiento de lavado y filtrado se repitió tres veces.
- La pasta de óxido de grafito se disuelve en 2L de agua destilada y se deja en agitación durante 10 minutos a 1150 rpm. Después de esto se somete a ultrasonido durante 15 minutos. Mediante este proceso se exfolia el GO, obteniéndose el óxido de grafeno (GrO).
- El GrO en solución se centrifuga a temperatura ambiente durante 30 minutos a 4000 rpm para separar las partículas no exfoliadas, las cuales se retiran, colocándose la solución remanente en portaobjetos, dejándose secar en un horno al vacío durante 2 horas a 80°C .

3.2.3 Solución reductora

Materiales

Para la solución reductora se utilizó: Hidróxido de Sodio (NaOH) e Hidrosulfito de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Procedimiento

- A 100ml de agua destilada a 60°C se le agregan 5g de NaOH y 1.25g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, agitándose manualmente durante 5 minutos.

3.2.4 Método de obtención del rGO sin compatibilizante

Los portaobjetos con el óxido de grafeno se sumergen en la solución reductora durante 15 minutos, a medida que avanza el proceso de reducción, el color de la película cambia de marrón a gris metálico, como se observa en la figura 3.4. Finalmente, la película de rGO se lava con agua destilada para eliminar residuos de la solución reductora y se seca durante 3 horas en un horno al vacío a 80°C .

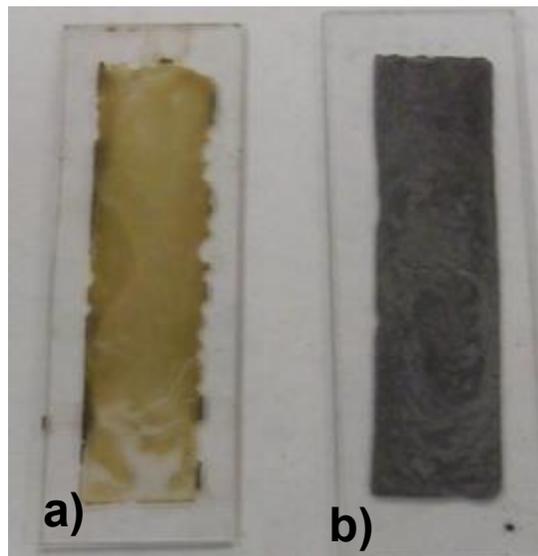


Figura 3.4- Cambio de color del óxido de grafeno, a) Antes de la reducción, b) Después del proceso de reducción química

Después del proceso de lavado y secado, las películas de rGO se pulverizan en un mortero convencional, quedando el polvo listo para usarse en la preparación de los compuestos mediante la técnica de mezclado en fundido.

3.2.5 Método de obtención del rGO con compatibilizante

El compatibilizante utilizado para mejorar la interacción entre el material reforzante y el polímero fue el ionómero de poliéster (PETi). Este se disolvió en agua destilada a 80°C, agitándose hasta conseguir una solución homogénea.

El óxido de grafeno (GrO) obtenido en solución después de centrifugarlo, fue disuelto en agua destilada (20mg/ml), a la solución acuosa obtenida, se le añade gota a gota la solución del PETi, esto sin dejar de mezclar mediante la agitación magnética. Cuando las dos soluciones descritas anteriormente fueron combinadas, la mezcla obtenida se somete a ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente, secándose después en un horno a vacío a una temperatura de 80° C para formar películas. Estas últimas se sumergen durante 30 minutos en la solución reductora que se preparó siguiendo la metodología explicada en 3.2.2.

El producto se lava con agua destilada y se seca nuevamente en el horno de vacío a 80° C para posteriormente ser pulverizado en un mortero convencional. El polvo obtenido se utilizó directamente para la preparación de los materiales compuestos mediante mezclado en fundido.

3.3 Caracterización del rGO

3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión TEM, se llevó a cabo utilizando un microscopio *JEOL JEM-2100F* con un voltaje de aceleración de 200 kV. La muestra del rGO fue pulverizada y después se sometió a un

proceso de ultrasonido en etanol para obtener una solución, está fue analizada mediante esta técnica.

3.3.2 –Difracción de rayos x

Para el rGO, la caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro X'Pert Pro X-ray, utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$), con una generación de voltaje de 50KV, con una velocidad de escaneo de 0.5°/minuto y una variación de 2θ de 1 a 40°. Esta misma caracterización se llevó a cabo también para el grafito, con la finalidad de obtener un punto de comparación.

3.4 Preparación de compuestos poliméricos

3.4.1 Preparación de materiales

Antes de utilizarse y, dada su naturaleza higroscópica, el PET se sometió a un proceso de secado en un horno al vacío a una temperatura de 80°C durante 24 horas.

La tabla 3.3 lista las muestras desarrolladas con diferentes concentraciones de los materiales, incluyendo la referencia con 100% polímero. En todos los casos, el peso total utilizado fue de 28g, ya que éste corresponde a la capacidad de la cámara mezcladora interna con la que se trabajó.

Tabla 3.3 - Concentraciones de compuestos poliméricos preparados.

Muestra	PET (g)	rGO %peso	PETi %peso
1	28	-	-
2	27.86	0.1	-
3	27.86	0.5	-
4	27.44	-	2
5	26.6	-	5
6	27.41	0.1	2
7	26.57	0.1	5
8	26.46	0.5	5

3.4.2 Metodología experimental de mezclado en fundido

La cámara mezcladora interna “*Brabender mixer*”, fue utilizada para la preparación de los materiales compuestos, ésta es mostrada en la figura 3.5.



Figura 3.5- Cámara mezcladora interna “*Brabender mixer*”.

Condiciones de trabajo

La cámara de mezclado se trabajó bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar impurezas en el material; la temperatura de trabajo fue de 260°C y la velocidad máxima en los rotores fue de 100 rpm.

Procedimiento de trabajo

Antes de realizar cada muestra, se limpió la cámara mezcladora con la finalidad de eliminar contaminación de muestras anteriores y evitar impurezas en las muestras. La cámara fue limpiada dos veces antes de cada lote de material, la primera con PET virgen y la segunda con Poliestireno (PS).

Cuando la cámara alcanza la temperatura deseada, el PET previamente secado en el horno, se adiciona a la cámara de mezclado, dentro de la cual los rotores

giran a una velocidad inicial de 50 rpm. Al alimentar todo el polímero, se aumenta la velocidad a 100 rpm, permaneciendo estas condiciones durante 5 minutos, después de esto se adiciona el material reforzante y se deja trabajar por otros 5 minutos.

Al final de la etapa anterior, la cámara se abre y el material procesado se retira para ser secado antes de utilizarlo en el siguiente proceso. En la figura 3.6 se muestra una imagen del material que se obtiene mediante este proceso.



Figura 3.6 - Material obtenido por mezclado en fundido de PET/rGO.

3.4.3 – Moldeo por compresión

Para la caracterización de los materiales obtenidos, se realizaron discos de 25mm de diámetro y 15mm de altura, figura 3.7a, además, de películas delgadas de aproximadamente (0.25-0.30mm) de espesor. Para lo anterior se usó una prensa *Carver* a una temperatura de 260°C bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del polímero y por ende la formación de impurezas, figura 3.7b. Todas las muestras fueron recubiertas con hojas de teflón.

El tiempo total de compresión para cada muestra fue de 10 minutos, en el cual se fue aumentando la presión hasta alcanzar 400,000 Pa, para después ser enfriado en otra prensa de laboratorio *Carver*, la cual cuenta con un sistema de enfriamiento por agua, las muestras se someten a enfriamiento inmediatamente después de la compresión para evitar la cristalización (el compuesto al enfriarlo siempre cristaliza) y así obtener un material homogéneo, el material fue enfriado durante 4 minutos a una presión de 400,000 Pa.

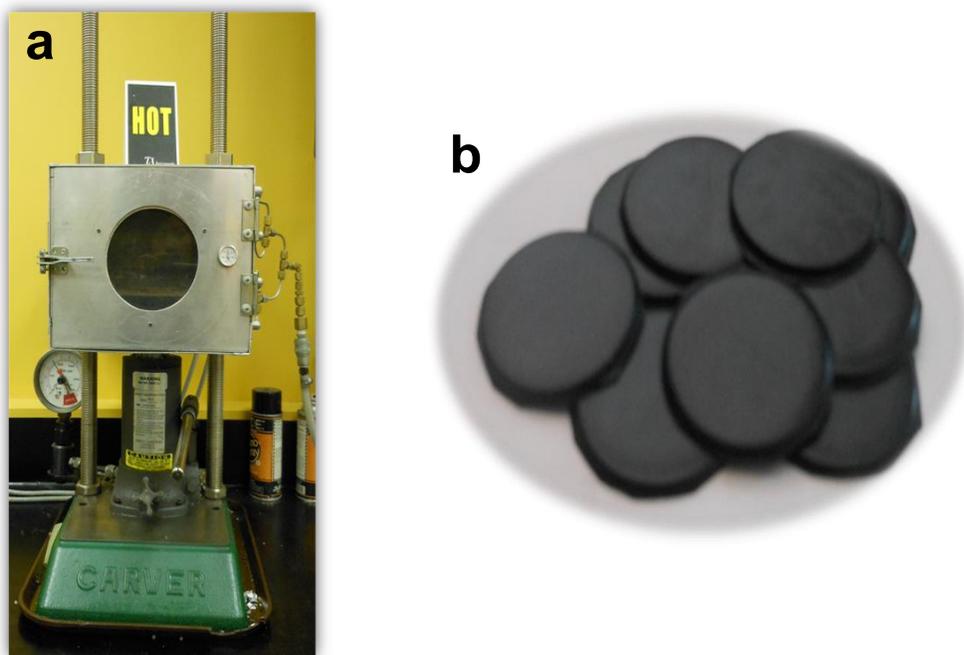


Figura 3.7- a) Prensa Carver utilizada para preparación de discos b) Discos obtenidos mediante moldeo por compresión.

3.5 Caracterización de compuestos poliméricos

3.5.1 Reometría rotacional

Para la caracterización reológica del material en estado fundido, se utilizó un reómetro rotacional de placas paralelas marca *Bohlin Gemini 2*, el cual aplica deformación de corte controlada a una muestra para medir las propiedades de flujo.

Las pruebas fueron realizadas a una temperatura de 260°C, utilizando geometría de platos paralelos de diámetro de 25mm y con un espacio ente los platos de 1mm. Las pruebas fueron realizadas en modo de tipo oscilatorio, en un barrido de frecuencia con un intervalo de 0.1 a 100 rad/s. El reómetro permaneció bajo una atmosfera de nitrógeno para evitar impurezas. En la figura 3.8 se muestra el equipo utilizado.



Figura 3.8– Reómetro rotacional Gemini 2.

3.5.2 Análisis mecánico dinámico

Para analizar el comportamiento viscoelástico de los compuestos, se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando el equipo DMA 8000 de Perkin Elmer, figura 3.9. Esto con el objetivo de medir algunas propiedades del material, tales como, módulo elástico (E'), módulo de pérdida (E''), factor de pérdida ($\tan \delta$) y temperatura de transición vítrea (T_g). Este tipo de técnica permite detectar las transiciones de fase y la manifestación mecánica de las relajaciones que presenta la muestra bajo estudio.



Figura 3.9–DMA 8000 de Perkin Elmer

El DMA es un equipo capaz de generar esfuerzos o deformaciones cíclicas y registrar la respuesta del material en función del tiempo, frecuencia y/o temperatura. Para la caracterización viscoelástica de los polímeros el estímulo aplicado tiene la forma de una onda sinusoidal; es decir el equipo genera esfuerzos o deformaciones que varían su intensidad sinusoidalmente, registrando a su vez una respuesta que también sigue una forma de una onda sinusoidal pero desfasada del estímulo aplicado. El análisis de la relación entre la onda generada y su respuesta, aporta información importante acerca del comportamiento del material a nivel molecular.

El ensayo DMA se realizó en modo de tensión, en un barrido de temperatura en un intervalo de 25°C hasta 200°C, a una frecuencia constante de 1Hz y un desplazamiento de 0.05mm. Las muestras utilizadas fueron películas delgadas de aproximadamente 0.24 -0.30mm de espesor. La muestra fue sujeta por dos mordazas, la móvil es la inferior, y la superior es la fija.

3.5.3 Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptico de luz polarizada modelo Nikon OPTIPHOT-2, para estudiar tanto la morfología como la dispersión del rGO en el polímero, se usaron diferentes magnificaciones: 4x, 10x, 20x y 40x. Las muestras observadas corresponden a cortes muy delgados realizados a las películas obtenidas mediante el moldeo por compresión mencionado anteriormente sin ningún tratamiento adicional. En la figura 3.10 se muestra el equipo utilizado.

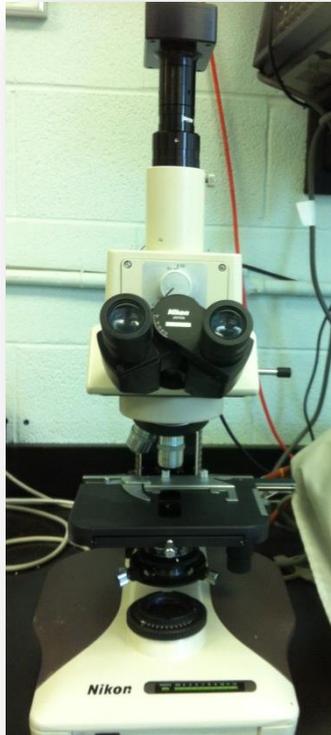


Figura 3.10–Microscopio óptico modelo Nikon OPTIPHOT-2

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del rGO y el PET virgen. Así como los resultados y discusión de la caracterización realizada a los compuestos poliméricos.

4.2 Caracterización del rGO

4.2.1 Microscopia electrónica de transmisión del rGO

Microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) fue utilizada para evaluar la morfología de las muestras que presumiblemente corresponden al óxido de grafeno reducido (rGO). En la figura 4.1 corresponden a dos imágenes a diferentes magnificaciones que muestran la morfología obtenida para las muestras analizadas.

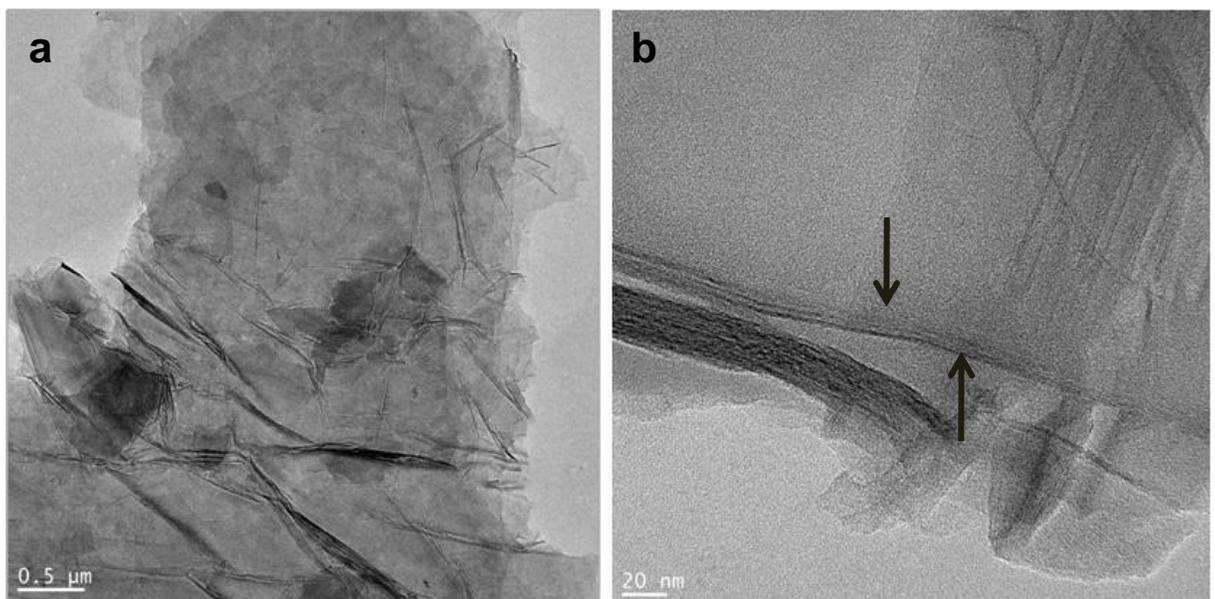


Figura 4.1- Imágenes de TEM del rGO.

De acuerdo al principio físico de funcionamiento del TEM, en microscopía electrónica de transmisión se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra, lo que permite crear una imagen con los electrones que la atraviesan. Se puede deducir entonces, que en las regiones más oscuras que se observan en las imágenes, pasan menos electrones que en las zonas claras, muy probablemente debido a que hay una mayor densidad o espesor del material bajo estudio.

Refiriéndonos a la figura 4.1a, puede establecerse que las zonas más oscuras corresponden a apilamientos de material. En la imagen 4.1b se muestra para el rGO una morfología similar a la que se reporta en la literatura como el fenómeno de arrugas [28]. Donde este fenómeno es atribuido a un proceso termodinámico de estabilización de las láminas de GO exfoliadas. En el proceso de exfoliación del GO, las láminas son termodinámicamente inestables, por lo cual se acoplan unas con otras buscando minimizar su nivel energético y conjuntándose capas gruesas [37]. Es posible comparar las imágenes de la figura 4.1, con las previamente reportadas en literatura y presentadas en el capítulo 2. Donde se muestra la similitud entre las imágenes obtenidas. Aunque los resultados obtenidos del análisis mediante TEM sugieren la presencia de rGO en las muestras, estos no son contundentes razón por la cual se procedieron a estudiarlas mediante la técnica de difracción de rayos X.

4.2.2 Difracción de rayos X del rGO

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x, con la finalidad de corroborar la presencia del rGO en las muestras analizadas. En la figura 4.2 se pueden observar los resultados de difracción obtenidos para muestras de grafito y para muestras que presumiblemente contienen rGO.

El difractograma obtenido para muestras de grafito puro, muestra un pico de gran amplitud a un ángulo 2θ de 26.38° , el cual corresponde al pico característico del grafito reportado en literatura [38].

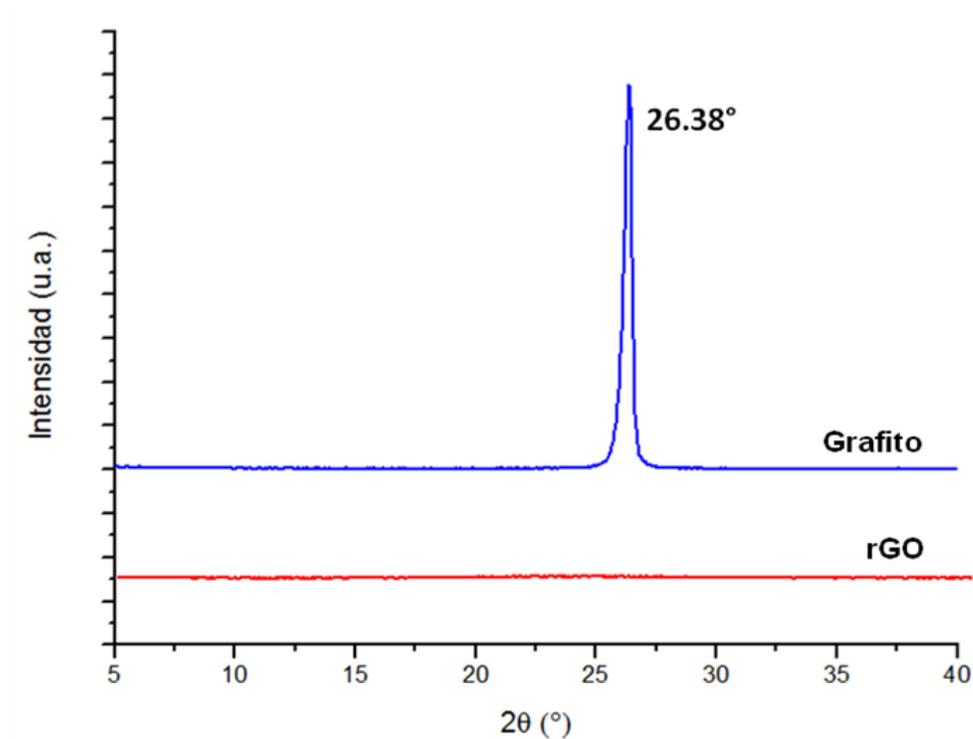


Figura 4.2- Difractograma del grafito puro y rGO.

Por otra parte, para las muestras que presumiblemente contienen rGO se obtiene una ausencia de pico en el difractograma, ver figura 4.2, por lo que se puede asumir que la estructura del grafito, donde las láminas de carbono están unidas por enlaces débiles de tipo van der Waals se han destruido, ya que estos se pueden romper fácilmente durante el proceso de agitación mediante ultrasonido y obtener simples o varias capas de láminas de grafeno que corresponden al rGO.

Entonces, considerando los resultados obtenidos mediante TEM y difracción de rayos X se puede concluir que la exfoliación del grafito se realizó exitosamente, porque para obtener un pico de difracción como el del grafito, se necesitan de 10^3 a 10^5 planos cristalográficos [39], es decir, deben de existir miles de planos apilados para que se pueda generar el fenómeno de la difracción. Debido a que el grafeno es el resultado de la exfoliación del grafito y se encuentra en láminas sueltas, la ausencia del pico en el difractograma es la evidencia de que la exfoliación se completó.

4.3 Caracterización reológica del PET virgen

La caracterización reológica es fundamental dado que los resultados que se obtienen mediante estas pruebas: viscosidad y elasticidad, constituyen el marco teórico y experimental para el desarrollo de los materiales compuestos.

4.3.1 Reometría rotacional del PET

Las muestras fueron sometidas a un esfuerzo de corte de tipo oscilatorio siguiendo una función seno y a una temperatura de 260°C, esto con la finalidad de evaluar el módulo de corte complejo, $G^* = G' + iG''$, siendo la parte real (G') correspondiente a un comportamiento elástico y la parte imaginaria (G'') a un comportamiento viscoso. A partir de estas mediciones, se calculó la viscosidad dinámica (η') con la siguiente ecuación, que corresponde a la parte real de la viscosidad compleja, $\eta^* = \eta' + i\eta''$:

$$\eta' = G'' / \omega$$

En la figura 4.3 se observa el reograma obtenido para el PET virgen en un barrido de frecuencia angular a una temperatura constante de 260°C. El reograma de la figura 4.3 presenta un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico. Este comportamiento muestra que la viscosidad disminuye conforme aumenta la frecuencia. Desde un punto de vista de la estructura de las cadenas poliméricas del PET, la viscosidad manifestada a la temperatura de 260°C en el reograma de la figura 4.3, está asociada a las interacciones físicas que se suscitan entre los grupos químicos que conforman las macromoléculas de PET (carbonilos, anillos aromáticos, ésteres) y a posibles enmarañamientos entre las cadenas de PET en estado fundido.

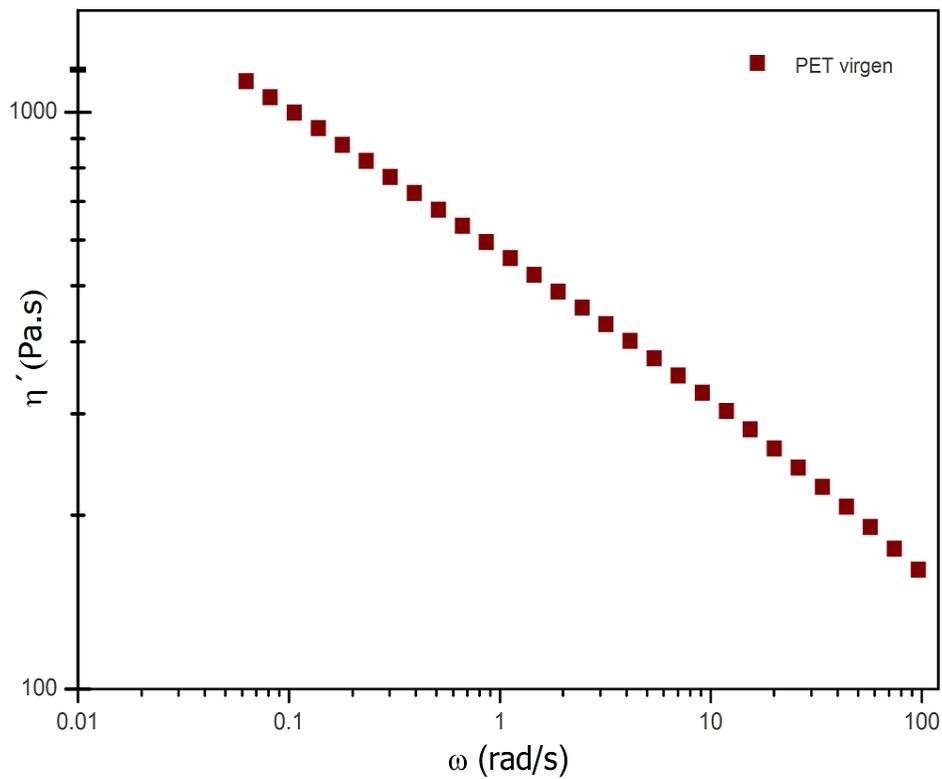


Figura 4.3- Barrido de frecuencia del PET virgen.

El comportamiento reológico observado en el PET virgen a altas temperaturas corresponde al reportado en la literatura [40], sin embargo el comportamiento reológico a bajas temperaturas (por debajo de su T_g) también debe ser evaluado, para tal efecto se recurrió al análisis mecánico dinámico, en el que la medición experimental que se obtienen es un módulo elástico complejo.

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés), el cual permite evaluar el comportamiento reológico de los polímeros a temperaturas por debajo de su T_g .

4.3.2 Análisis Mecánico Dinámico del PET

Se caracterizó mediante DMA, el PET virgen, con la finalidad de determinar la naturaleza viscoelástica del PET y los posibles mecanismos de relajación, o comportamiento reológico y así mismo, determinar las condiciones de proceso de manufactura de los compuestos poliméricos. Las películas utilizadas en esta técnica, fueron obtenidas mediante moldeo por compresión del material resultante de mezclado en fundido.

Las pruebas se realizaron aplicando un esfuerzo de tensión con una frecuencia constante de 1Hz, en un intervalo de temperaturas desde 25°C hasta 200° C.

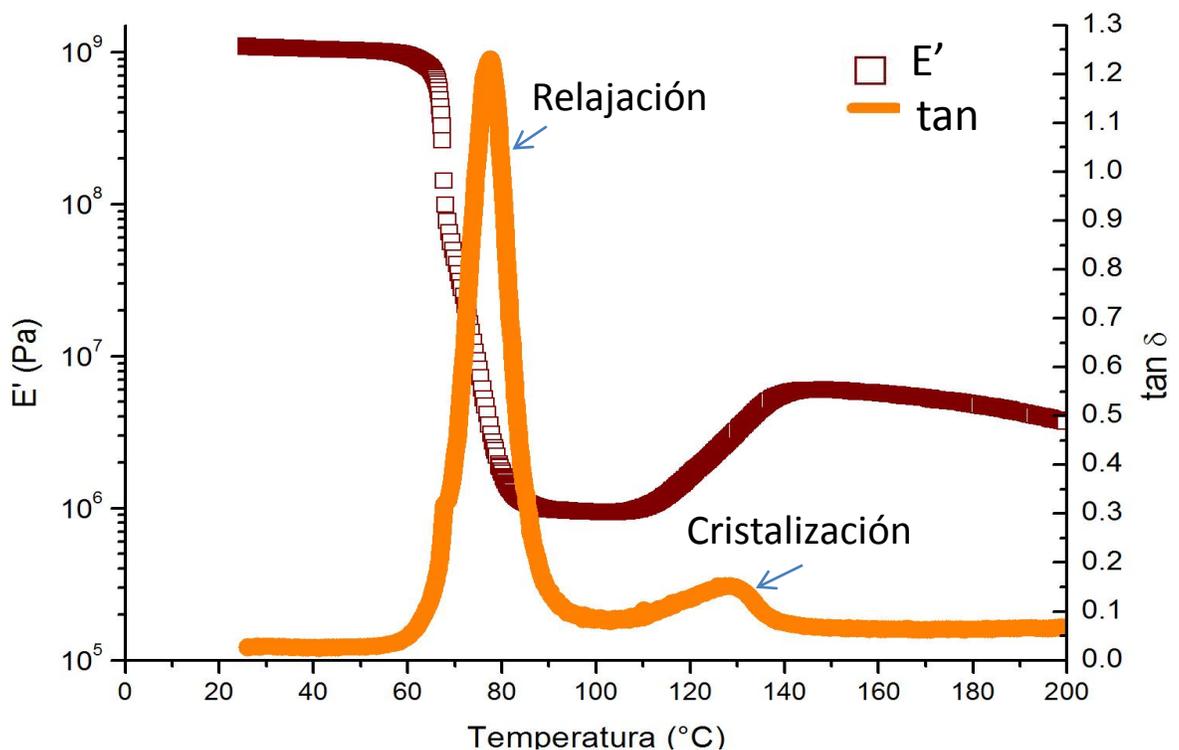


Figura 4.4 – Análisis mecánico dinámico del PET virgen a una frecuencia constante de 1 Hz.

En la figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos en función de la temperatura a una frecuencia constante, tanto para el módulo elástico (E'), como para el factor de pérdida ($\tan \delta$) del PET. Estos resultados presentan el comportamiento típico del PET reportado en la literatura [41], donde el módulo elástico presenta un decremento conforme aumenta la temperatura, el valor de E' para el PET disminuye de 8.1×10^8 Pa hasta 1.1×10^6 Pa. A una $T=77^\circ\text{C}$, se presenta un pico intenso en $\tan \delta$, el cual se denomina relajación α , asociado con el cambio abrupto de E' . Este comportamiento es atribuido a la manifestación mecánica de la transición vítrea del PET [42,43].

Es importante remarcar aquí que $\tan \delta$ (E''/E') nos representa la relación que existe entre la energía disipada y la almacenada por el material estudiado mediante DMA, tal y como se mencionó anteriormente a esta relación también se le llama factor de pérdida.

Así mismo, en la figura 4.4 se observa que el valor de $\tan \delta$ se incrementa conforme la temperatura aumenta, hasta un máximo o pico a una temperatura de $T=77^\circ\text{C}$, la cual corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET. Como el material reblandece a altas temperaturas, el calor es disipado dentro del material, de esta manera disminuye la respuesta elástica. Este comportamiento es atribuido a que hay un cambio de un estado de baja movilidad molecular a un estado de alta movilidad molecular, cuando la temperatura aumenta. También se presenta un segundo pico en la $\tan \delta$ a una temperatura de 127.3°C , el cual es un comportamiento característico del PET al que se le llama cristalización fría, la cual ocurre debido a la reordenación de las regiones amorfas dentro de una fase cristalina [44]. Este comportamiento se puede atribuir a que existe un mayor volumen libre después de haber pasado la transición vítrea, las cadenas poliméricas están más desenmarañadas, por lo que tienen una mayor movilidad, y por lo tanto, algunas cadenas pueden alinearse y formar cristales. Esto se ve reflejado en el incremento del módulo elástico conforme aumenta la temperatura.

En base a lo anterior se puede establecer que la caracterización reológica mediante DMA permite obtener información sobre la movilidad molecular del PET y el comportamiento de flujo, condiciones necesarias para el proceso de manufactura de los materiales compuestos (marco de referencia antes de ser procesado con el rGO). En la siguiente sección se presentan los resultados de los compuestos preparados.

4.4 Caracterización de compuestos poliméricos

4.4.1 Microscopía óptica de compuestos sin compatibilizante

Se realizó microscopía óptica a los compuestos preparados a diferentes concentraciones, tabla 4.1, con la finalidad de observar su morfología y analizar la dispersión que presenta el rGO dentro de la matriz del polímero.

Las imágenes fueron observadas con un microscopio óptico a diferentes magnificaciones. Las películas no tuvieron un tratamiento posterior a los antes mencionados, se utilizaron tal como se obtuvieron después del moldeo por compresión.

Tabla 4.1- Compuestos poliméricos analizados en microscopía óptica.

Sin compatibilizante	PET + rGO 0.1% PET + rGO 0.5%
Con compatibilizante	PET + PETi 2 %+rGO 0.1% PET + PETi 5 %+rGO 0.1% PET + PETi 5 %+rGO 0.5%

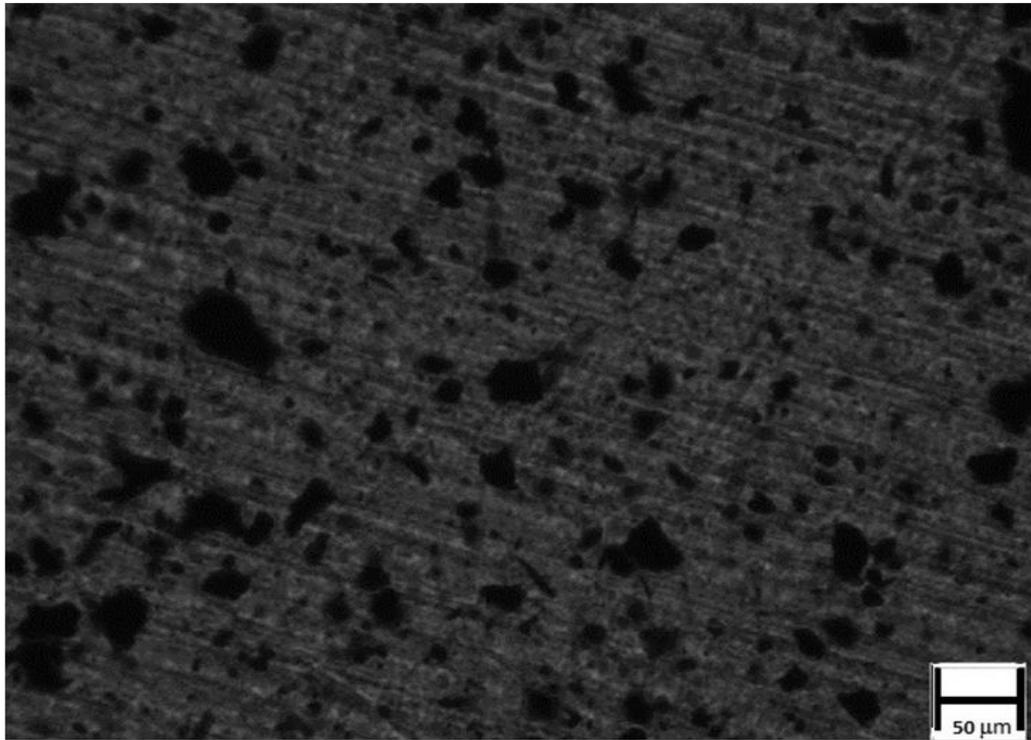


Figura 4.5- PET + rGO 0.5% en peso a 20x.

En la imagen de la figura 4.5 se observa la dispersión del rGO al 0.5% en peso en la matriz polimérica del PET, donde se pueden visualizar partículas oscuras, las cuales representan al rGO, las partículas no están distribuidas homogéneamente en la matriz del polímero lo cual es un indicador de que no se obtuvo una buena interacción entre los materiales.

También se observa que hay diversidad en los tamaños de partículas, por lo que probablemente algunas partículas se unieron en el proceso de mezclado en fundido y formaron partículas más grandes que otras.

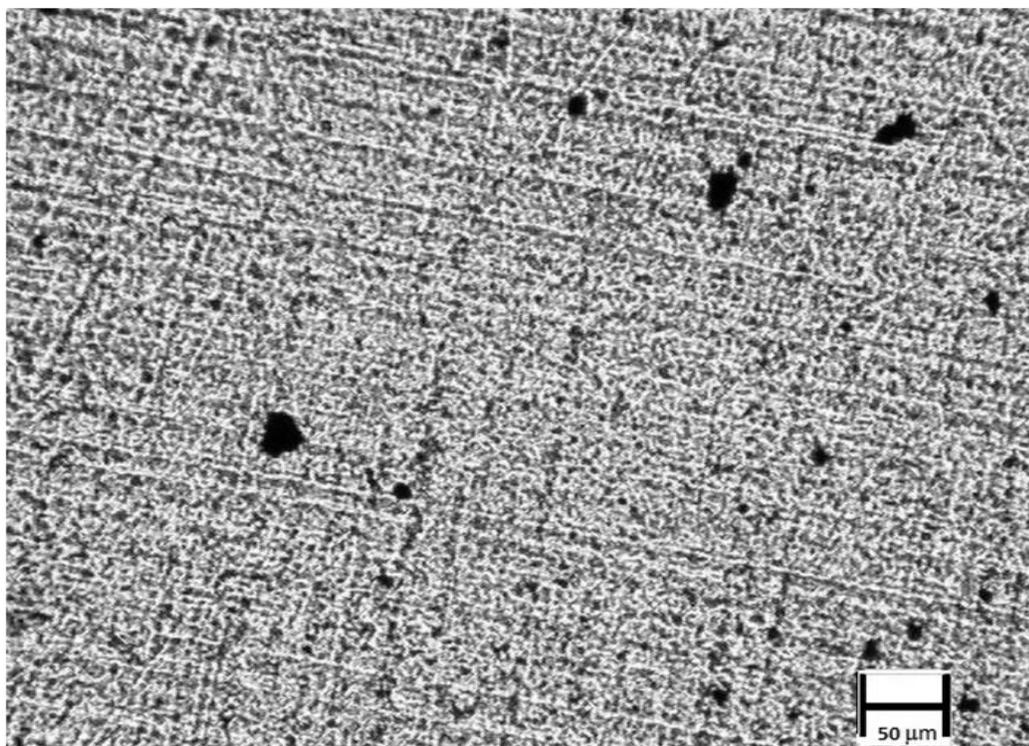


Figura 4.6- PET + rGO 0.1% en peso a 20x.

En la figura 4.6 la imagen corresponde a una concentración más baja, rGO 0.1% peso, en la cual parece tener muy poca cantidad de partículas de rGO, las cuales tampoco presentan una distribución homogénea.

En ambas imágenes se observa una distribución irregular de las partículas de rGO en la matriz del polímero, aunque en el caso de la figura 4.5 la cantidad de partículas es mucho mayor que en la 4.6.

4.4.2 Microscopía óptica de compuestos con compatibilizante

Se revisó la morfología y dispersión de igual manera en los materiales desarrollados con compatibilizante, con el objetivo de analizar el efecto del compatibilizante dentro de la matriz polimérica.

En el compuesto polimérico con 2% de compatibilizante y rGO 0.1% en peso, figura 4.7, aunque la dispersión no es homogénea, se observa una mayor cantidad de partículas comparando con la muestra con el mismo contenido de rGO pero sin compatibilizante en la figura 4.6.

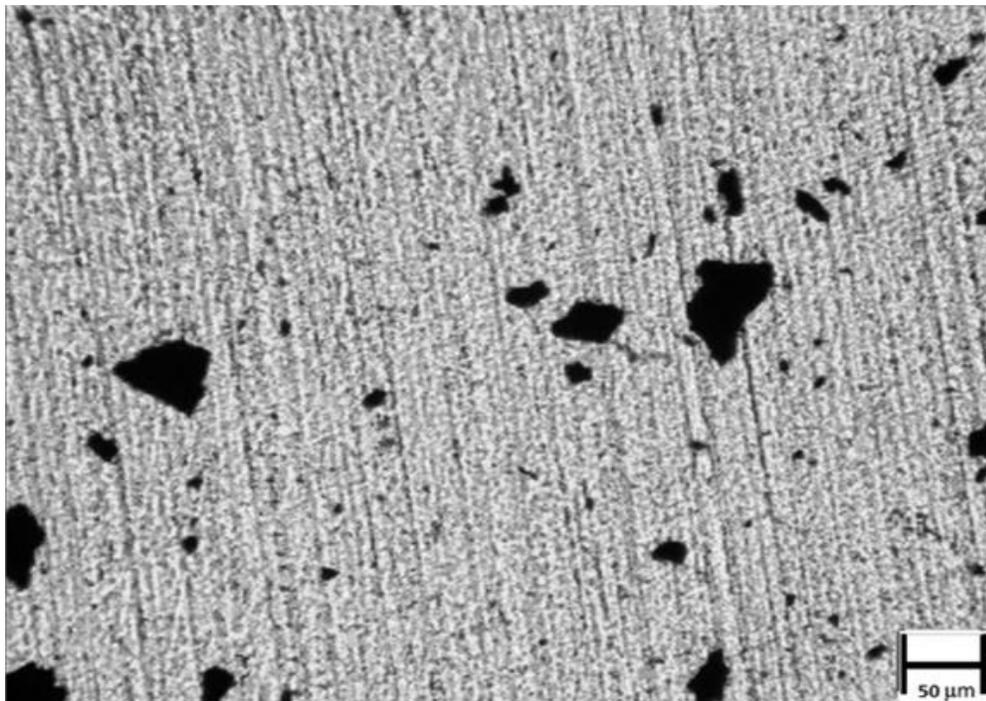


Figura 4.7 - PET + PETi 2% en peso + rGO 0.1% en peso a 20x.

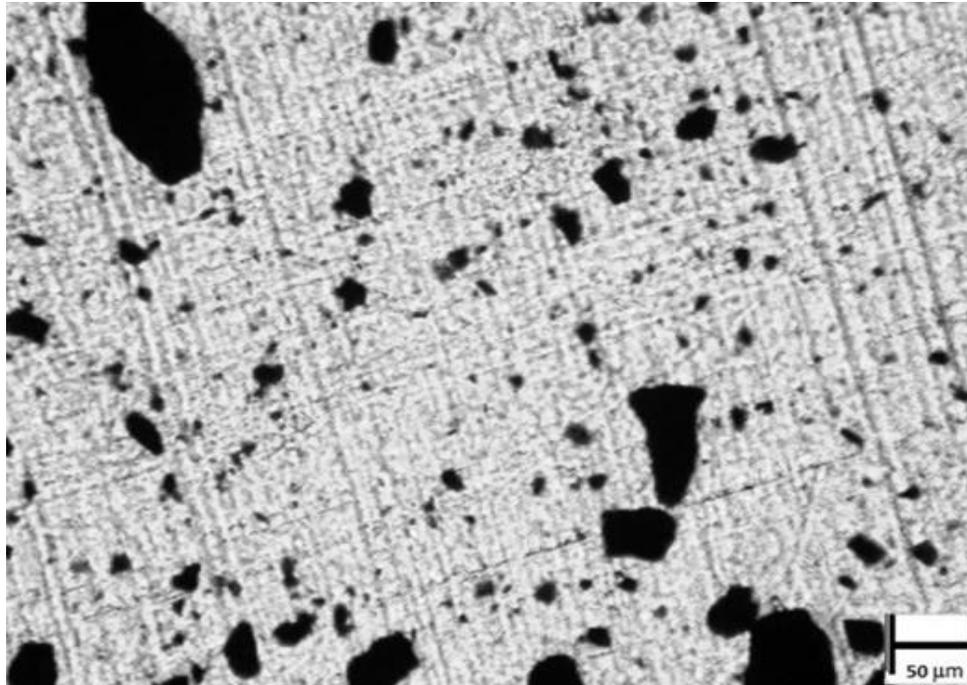


Figura 4.8- PET + PETi 5% en peso + rGO 0.5% en peso a 20x.

En la figura 4.8 donde se aumentó el contenido de compatibilizante a 5% y el rGO a 0.5% en peso, se logra visualizar una dispersión más homogénea, aunque carece de una distribución uniforme de tamaño de partícula. Si comparamos esta muestra con la figura 4.5 que presenta la misma cantidad de rGO, se observa una mejoría en la dispersión del rGO en la matriz del polímero, lo que se puede atribuir al uso del compatibilizante en el compuesto.

Aunque la morfología de las partículas no está bien definida y su distribución de tamaño no es totalmente uniforme, la dispersión de las partículas de rGO resulta mucho mejor en la imagen mostrada en la figura 4.9 del compuesto de 5% en peso de compatibilizante con 0.1% en peso de rGO. Con lo que podemos atribuir su mejoría al uso del compatibilizante, el cual realizó su función de promover la intercalación del rGO dentro de la matriz del polímero, obteniendo así un mejor resultado en esta muestra, lo que debe redundar en propiedades más uniformes.

Los resultados obtenidos en los compuestos de la figura 4.7 y 4.8, se pueden deber a que la cantidad de compatibilizante utilizada en las otras concentraciones con rGO no fue la suficiente para generar una buena dispersión. Aunque en la muestra de la figura 4.9, se usó 5% en peso de compatibilizante al igual que en la figura 4.8, las concentraciones de rGO para ambas muestras fueron diferentes, por lo tanto se podría decir que para más altas concentraciones de rGO, se requiere de una mayor cantidad de compatibilizante.

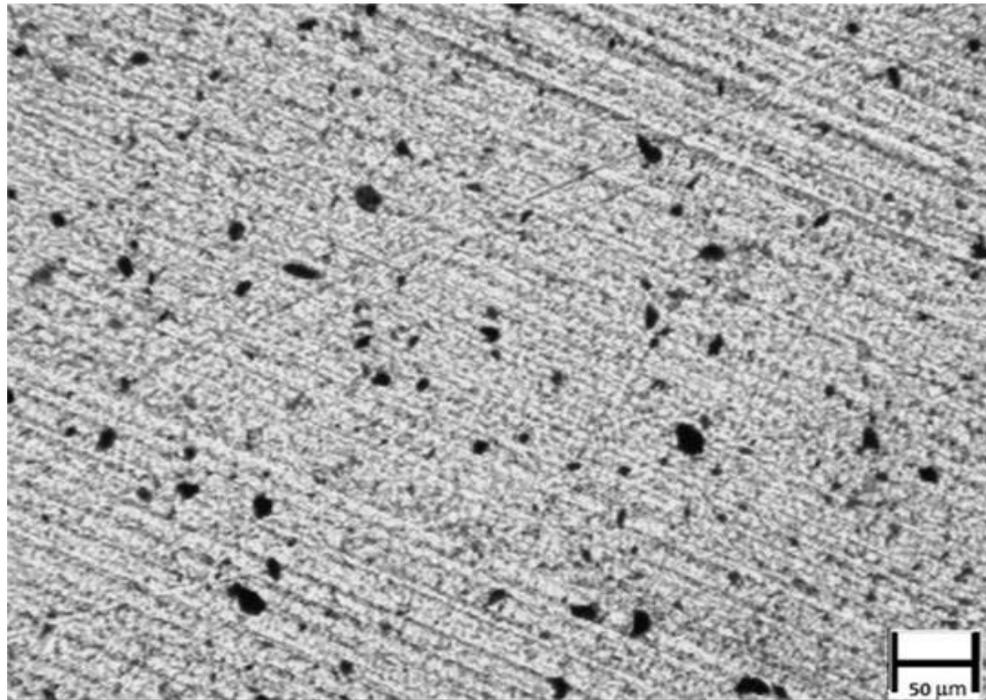


Figura 4.9- PET + PETi 5% en peso + rGO 0.1% en peso a 20x.

Aunque por medio de la microscopía óptica no se logró identificar una morfología definida de las partículas dentro de la matriz del polímero, los resultados obtenidos son suficientes para darnos una idea de la interacción que puede existir entre los materiales y el uso del compatibilizante en función de su dispersión. Más, es importante realizar otras pruebas para generar resultados de las interacciones que existen entre ellos a nivel molecular, con el fin de alcanzar resultados más contundentes, por esta razón se realizó la caracterización reológica, principalmente mediante DMA.

4.4.3 Reometría rotacional de compuestos poliméricos

Se caracterizaron los materiales compuestos obtenidos en estado fundido con la finalidad de analizar su comportamiento reológico. La prueba se realizó a una temperatura constante de 260°C, en función de la frecuencia angular. Las especificaciones de la prueba y del equipo se encuentran detalladas en el capítulo 3. La figura 4.10, muestra un esquema representativo de los materiales utilizados para esta prueba, estos fueron comparados con el comportamiento del polímero virgen.

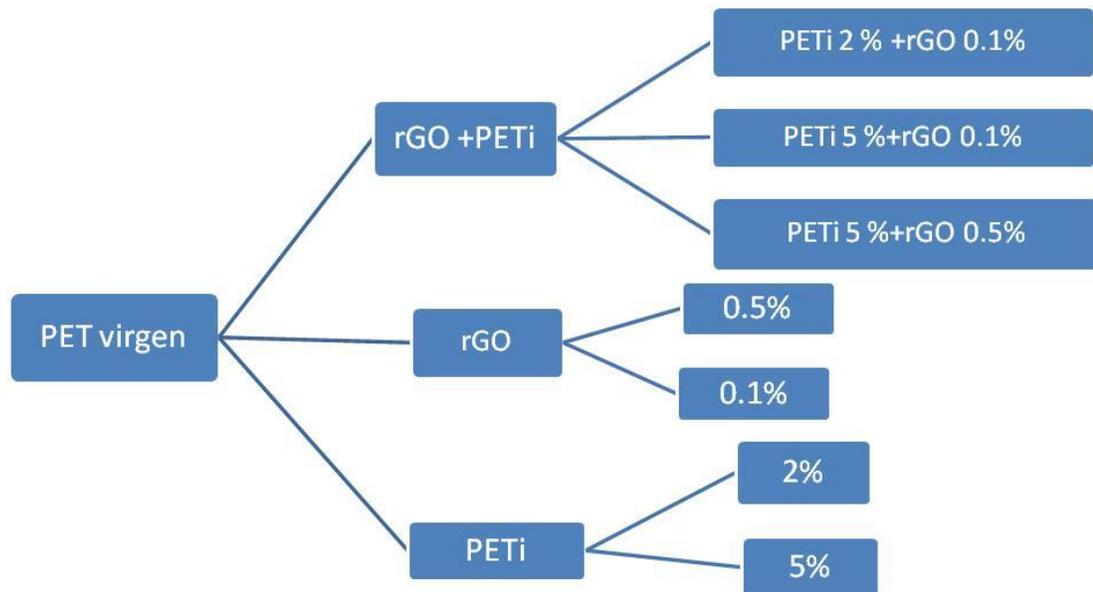


Figura 4.10- Relación de compuestos utilizados para el estudio reológico.

En la figura 4.11, se presentan los resultados obtenidos, en dichos reogramas se observa el comportamiento viscoso que presentan los compuestos de 0.1 y 0.5% en peso de rGO en comparación con el PET virgen, donde se percibe la disminución en la viscosidad dinámica en los dos compuestos a bajas frecuencias.

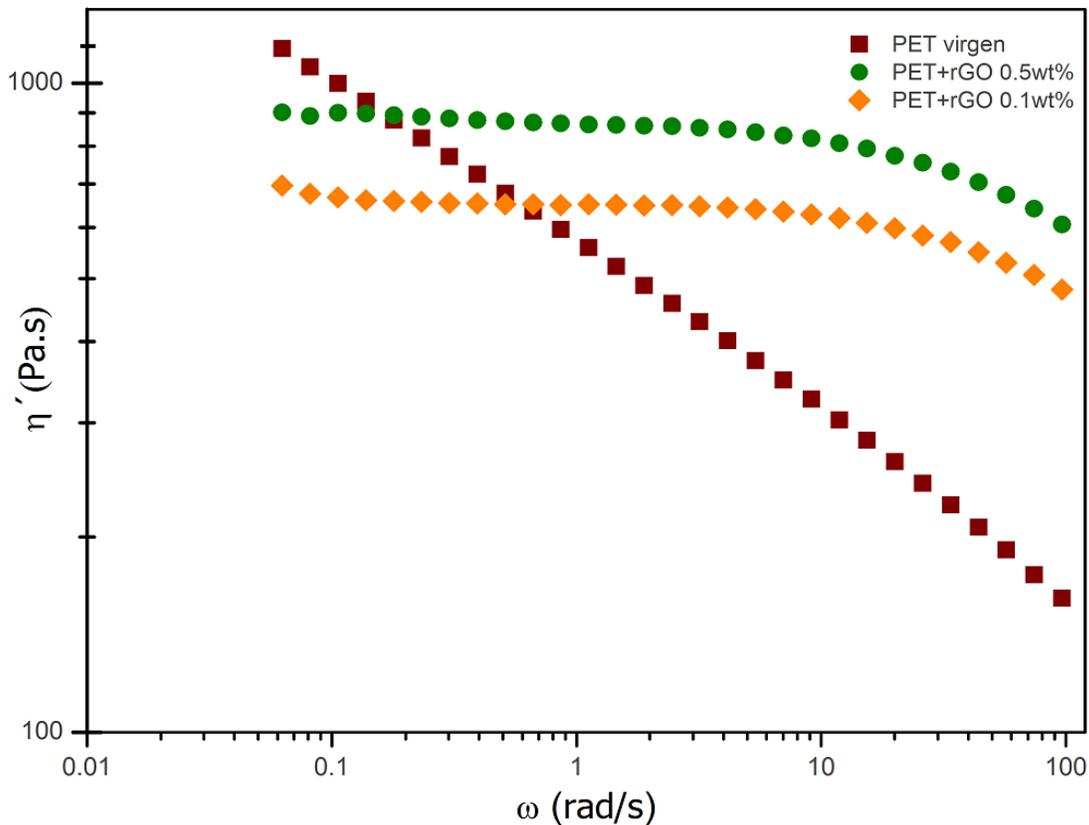


Figura 4.11- Efecto de rGO 0.1% y 0.5% en peso en matriz polimérica del PET.

La disminución para el PET con rGO 0.1% en peso y PET con rGO 0.5% en peso, fueron de un 40 y 20%, respectivamente. Esta disminución a bajas frecuencias ($\sim 0.1 \text{ rad/s}$), se puede atribuir presumiblemente a que la incorporación del rGO entre las cadenas poliméricas del PET, provoca que estas se desenmarañen más rápido, en comparación con el desenmarañamiento que presentan las macromoléculas del PET virgen cuando la frecuencia del estímulo aplicado aumenta, lo que provoca el efecto de la disminución del valor de la viscosidad. Así mismo, la resistencia al flujo es acentuada en los dos compuestos, presumiendo que se modifican las interacciones entre el rGO y grupos químicos de las cadenas poliméricas del PET.

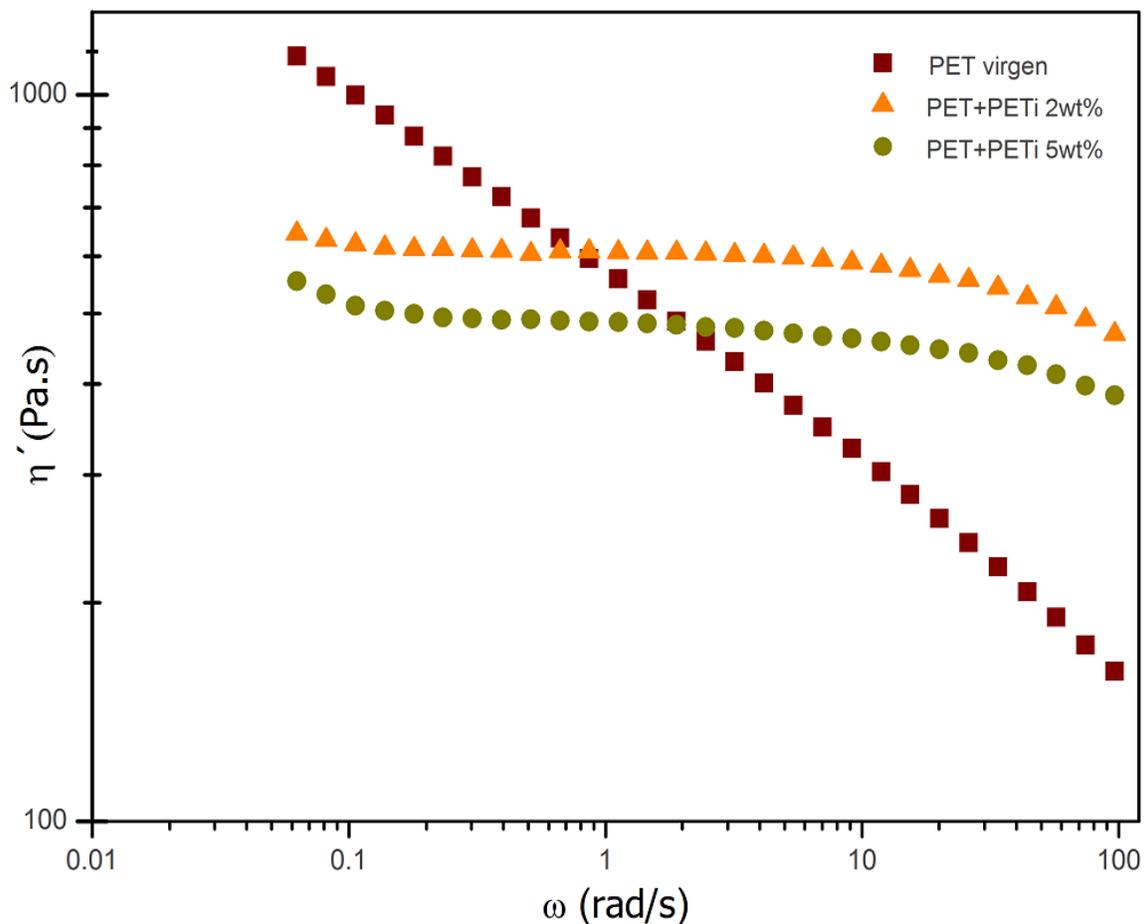


Figura 4.12- Efecto de compatibilizante en matriz polimérica del PET.

En la gráfica de la figura 4.12 se analiza el comportamiento del PET virgen y dos muestras de PET con concentraciones de compatibilizante, 2.0% y 5.0% en peso. Esto con el objetivo de obtener una referencia del uso del compatibilizante sin el rGO en el polímero. En esta gráfica se muestra un comportamiento similar al presentado en la figura 4.10, sin embargo, el valor de la viscosidad desciende más a medida que se aumenta la cantidad de compatibilizante, a bajas frecuencias. La viscosidad en comparación con el PET puro de 1130 Pa-s, disminuyó un 56% para la muestra con PETi 5.0% y 48% para el de PETi 2.0% en peso.

Se puede concluir que la adición tanto del compatibilizante como del rGO en la matriz del polímero, induce cierto grado de interacción con las macromoléculas de PET; esto trae como consecuencia un desenmarañamiento más rápido a

bajas frecuencias. Por otra parte, a altas frecuencias se presenta mayor resistencia al flujo.

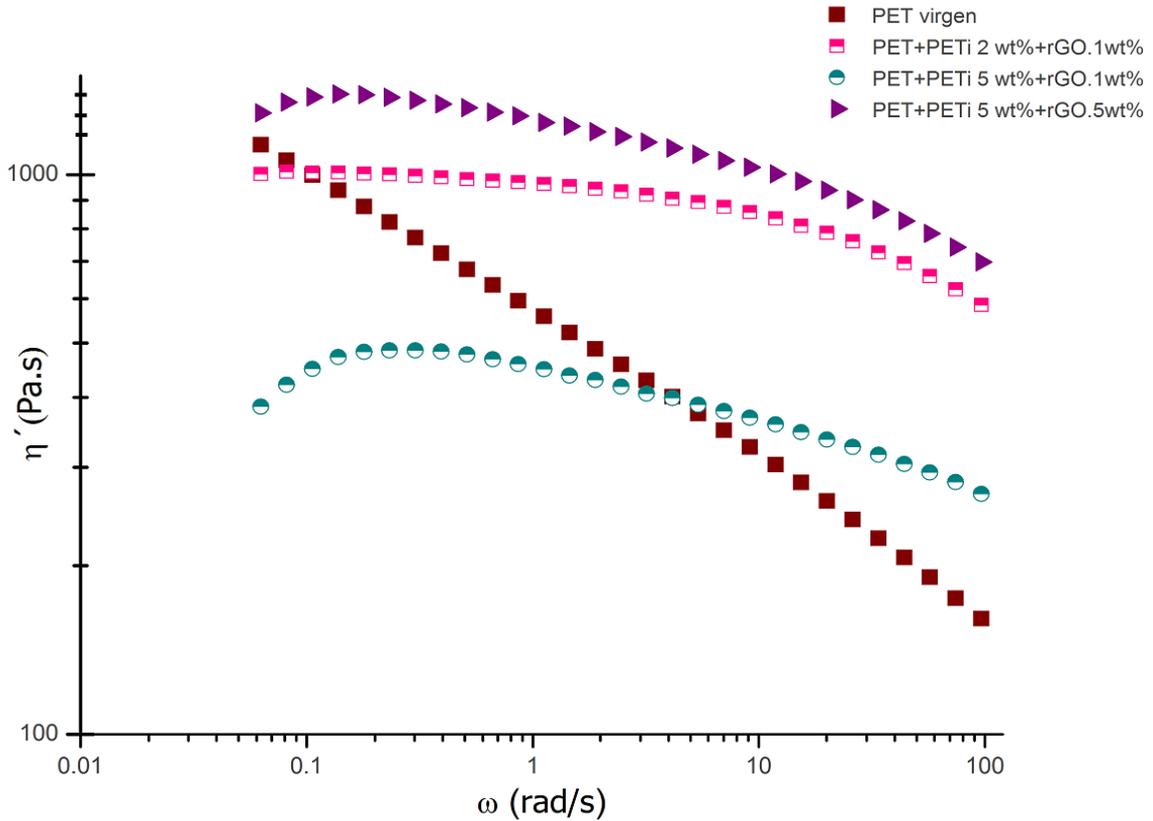


Figura 4.13- Efecto de compatibilizante en la matriz del PET con rGO.

Por otro lado, se muestra el comportamiento de los compuestos desarrollados con compatibilizante y rGO en la figura 4.13. El uso de compatibilizante al 2.0% y con 0.1% en peso de rGO, provocó un aumento en la viscosidad a bajas frecuencia; esto se puede atribuir a que el compatibilizante induce una mayor adherencia del rGO entre las cadenas del polímero, resultando más difícil la movilidad de estas, incrementándose con esto la magnitud de la viscosidad.

Se observan resultados similares con compatibilizante al 5.0% en peso y con 0.5% en peso de rGO, en el cual también aumenta la viscosidad globalmente, de 1130 Pa-s del material virgen a 1289 Pa-s, conforme aumenta la

concentración en peso de rGO y, a su vez, este valor disminuye cuando aumenta la frecuencia angular (ω) del estímulo mecánico aplicado.

Sin embargo en la curva con compatibilizante de 5.0% y rGO de 0.1% en peso, se observó un decremento en la viscosidad a bajas frecuencias, aunque su comportamiento sigue siendo similar a los otros compuestos. A altas concentraciones de compatibilizante y a bajas frecuencias, el compuesto se comporta como dilatante, pero, hasta una frecuencia de aproximadamente 0.2 rad/s, empieza a comportarse como un pseudoplástico, por lo que disminuye el valor de viscosidad a altas frecuencias.

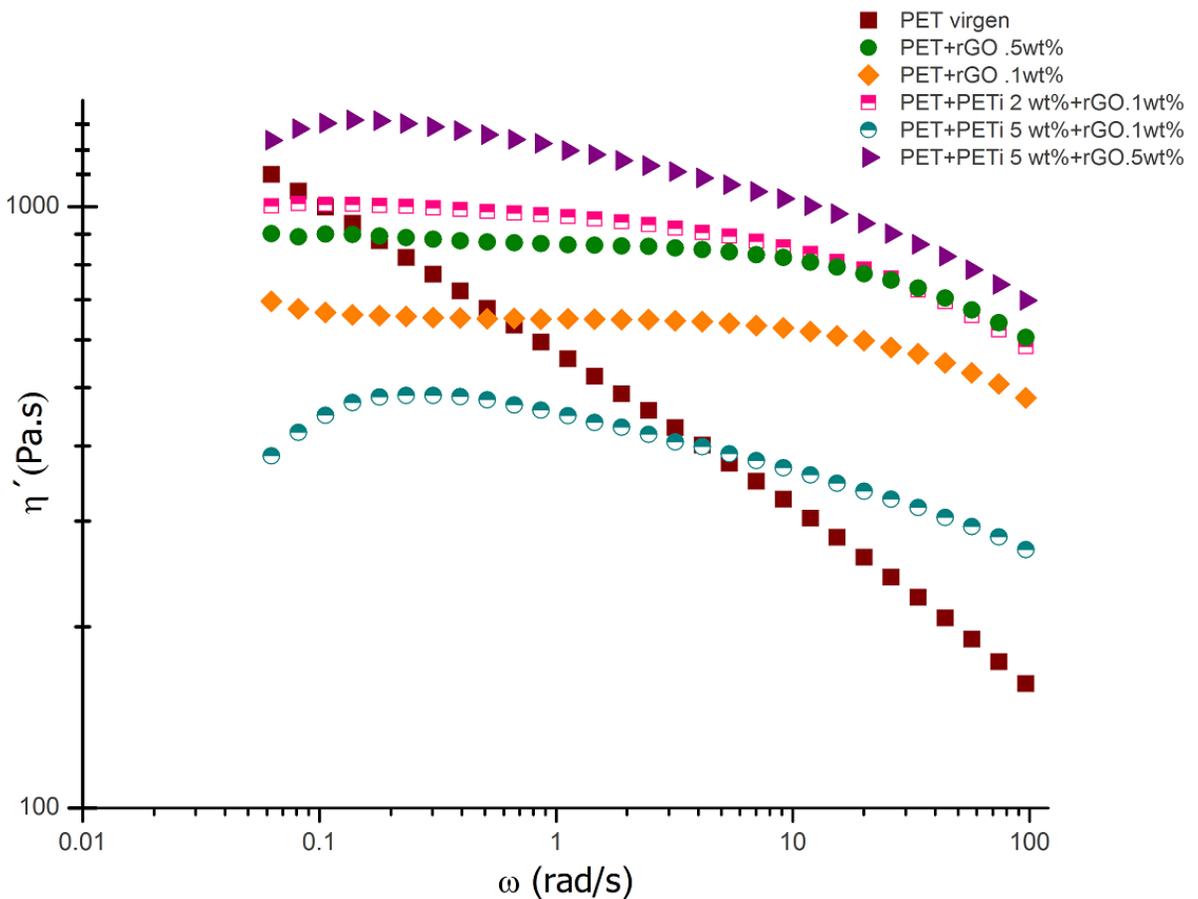


Figura 4.14- Viscosidad dinámica en función de la frecuencia angular de los compuestos poliméricos.

En la figura 4.14 se muestra los reogramas obtenidos para los compuestos preparados con rGO, con la finalidad de analizar de manera más clara su comportamiento reológico.

Se aprecia que en los dos compuestos con 5.0% de compatibilizante se obtiene un comportamiento dilatante a bajas frecuencias para después comportarse como un pseudoplástico a altas frecuencias. Esto puede deberse, entre dos aspectos, a que el uso del compatibilizante con el grafeno (rGO) aumenta su resistencia al flujo, debido a la intercalación que se presenta en las cadenas poliméricas, lo cual modifica las interacciones físicas; sin embargo, conforme aumenta la frecuencia, van disminuyéndose estas interacciones físicas, provocando una alineación de las cadenas, y que se presente el comportamiento pseudoplástico. También se pueden observar dos compuestos que tienen un comportamiento del tipo newtoniano hasta una frecuencia de aproximadamente 6 rad/s, para después presentar un comportamiento pseudoplástico, PETi 2.0% con rGO 0.1% y PET con rGO 0.5% en peso.

Se puede concluir que la adición tanto del compatibilizante como del rGO, modifica la tasa de interacciones de enlaces en comparación al polímero virgen, sin embargo a altas frecuencias empieza a disminuir y por ende disminuye el valor de la viscosidad.

Los estudios reológicos en esta sección, aportan información importante referente al comportamiento macromolecular que existe entre los compuestos y su procesamiento; se puede decir que el compuesto de rGO 0.1% y compatibilizante 5.0% en peso, es una buena opción para su procesamiento, en consideración de que presenta menos viscosidad, por lo cual se requiere menos energía para su procesamiento, esto en comparación con el PET virgen.

Con la finalidad de complementar el estudio reológico de cada una de las muestras, se llevó a cabo un análisis mecánico dinámico a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea del PET.

4.4.4 Análisis Mecánico Dinámico

Como ya se mencionó anteriormente el DMA es una importante técnica utilizada para el análisis de polímeros, debido a que el estudio del comportamiento viscoelástico en los polímeros revela información importante acerca de los compuestos desarrollados, determinan en gran medida su comportamiento en servicio, lo cual es importante conocer antes de pensar en una aplicación.

Los compuestos fueron analizados desde un estado sólido aparente mediante DMA, con la finalidad de conseguir resultados más a detalle sobre el comportamiento de estos y observar el efecto que causa tanto la adición de rGO, como del compatibilizante en la matriz del polímero, en un barrido de temperatura a una frecuencia constante. Los resultados obtenidos fueron comparados con el polímero virgen.

Las pruebas se realizaron aplicando un esfuerzo de tensión con una frecuencia constante de 1Hz, en un intervalo de temperatura que va desde 25°C hasta 200°C. El principio de funcionamiento y metodología de experimentación fue descrito con detalle en el capítulo 3.

En la figura 4.15 se graficó el comportamiento del módulo elástico en función de la temperatura, que presentan los compuestos poliméricos con rGO de 0.1% en peso y 0.5% en peso. Donde se percibe que la adición de 0.1% en peso de rGO en la matriz polimérica presenta un comportamiento similar al PET virgen, donde el E' disminuye a una temperatura de aproximadamente 66°C para ambos materiales. Esto podría referirse a que la concentración de rGO fue muy pequeña para alcanzar una interacción significativa entre el rGO y el polímero.

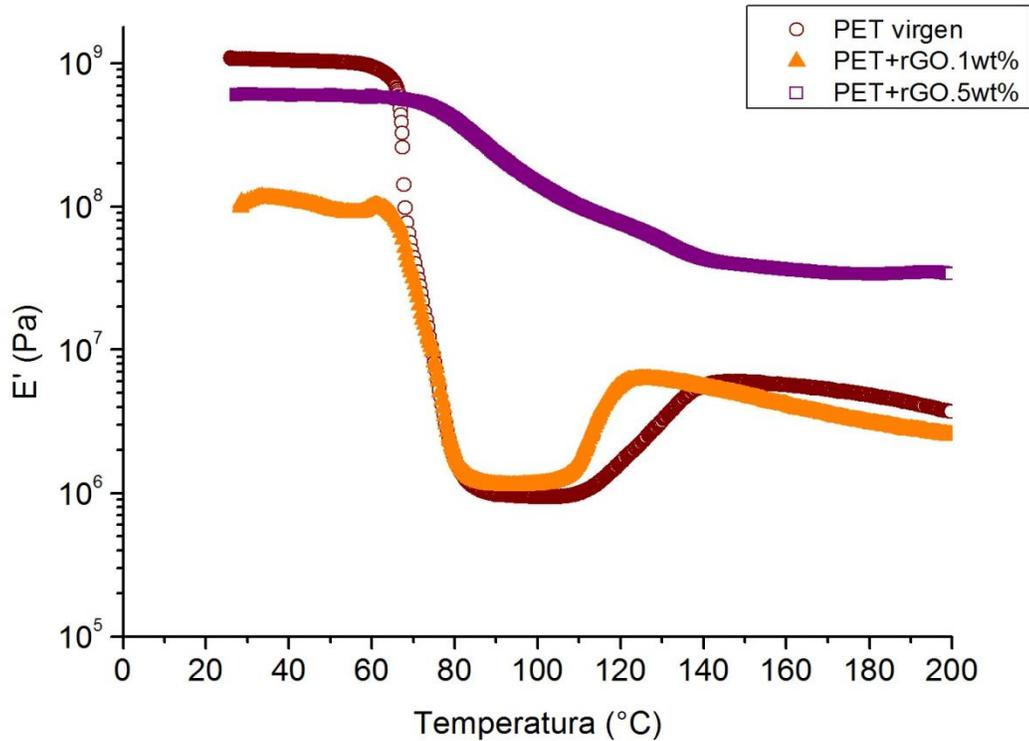


Figura 4.15- Módulo elástico en función de la temperatura con una concentración de rGO 0.1 y 0.5% en peso.

Sin embargo al aumentar la concentración de rGO, se observó de manera clara que la curva del E' del compuesto con 0.5% en peso de rGO, presenta una mayor estabilidad, para conservar su módulo elástico a través de la temperatura en comparación del PET virgen, lo cual nos indica que existe una interacción importante entre el rGO y el polímero, donde el rGO debe de estar entre las cadenas del polímero, actuando como una barrera para la movilidad de las cadenas, lo cual provoca que sea más difícil de que se desenmarañen dichas cadenas, tal comportamiento se puede presumir que representa un mejoramiento en las propiedades mecánicas a través de la temperatura del material con 0.5% en peso de rGO sin compatibilizante.

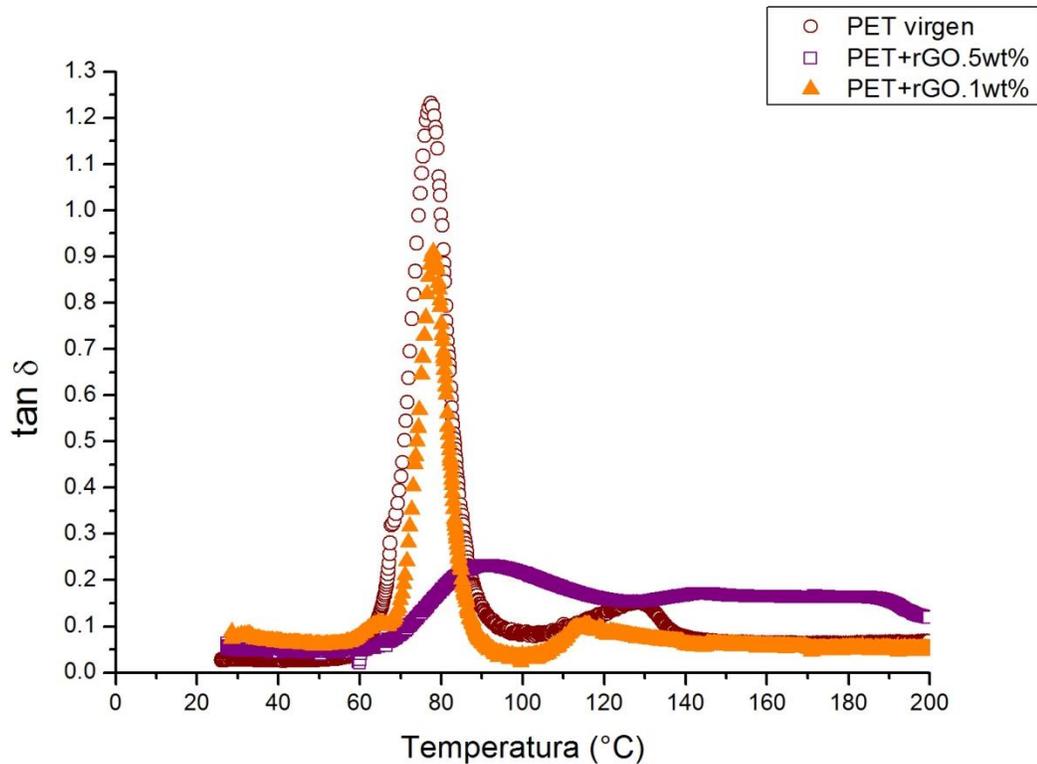


Figura 4.16- $\tan \delta$ en función de la temperatura con rGO 0.1% y 0.5% en peso.

En la figura 4.16, se graficó $\tan \delta$ en función de la temperatura, en donde es posible observar que el pico de mayor amplitud obtenido en el PET virgen no se presenta en la misma magnitud en los materiales con contenido de rGO.

Como ya se mencionó anteriormente $\tan \delta$ es el factor de pérdida, el cual es la relación entre ambos módulos E''/E' y representa la pérdida por fricción de las cadenas del polímero. Se puede observar que el valor de $\tan \delta$ obtenido en el compuesto con rGO de 0.1% en peso, disminuyó de 1.22 a 0.91, lo cual involucra que hay menor energía disipada por la adición del rGO aunque no hay un cambio muy representativo entre el material virgen y el rGO con 0.1% en peso.

El efecto más claro se puede percibir en la muestra con una concentración de rGO de 0.5% en peso, donde el factor de pérdida bajó considerablemente de 1.22 a 0.22 lo cual representa el 82%.

Esta disminución se atribuye a que el grafeno hace que la parte elástica predomine más que la parte viscosa, por lo que la intensidad del pico del factor de pérdida disminuye. La magnitud de $\tan \delta$ del material PET virgen es mayor debido a que hay mayor volumen libre pero en cambio, cuando se adiciona el rGO ese volumen libre disminuye, lo cual crea una barrera para la movilidad de las cadenas y se requiere mayor energía térmica para excitar el rGO y hacer que se presente el fenómeno de transición vítrea, por lo que se puede percibir que en la gráfica el pico de $\tan \delta$ sufre una depresión en su amplitud y se corrió hacia la derecha, lo cual involucra que aumentó la Tg.

La Tg del polímero virgen es de 77.42°C, pero cuando se adicionó el rGO aumentó para los compuestos formados con rGO 0.1% y 0.5% en peso a 78°C y 92°C respectivamente. El aumento en la Tg es traducido a que más energía es requerida para incrementar la movilidad molecular de las regiones amorfas y alcanzar la transición vítrea.

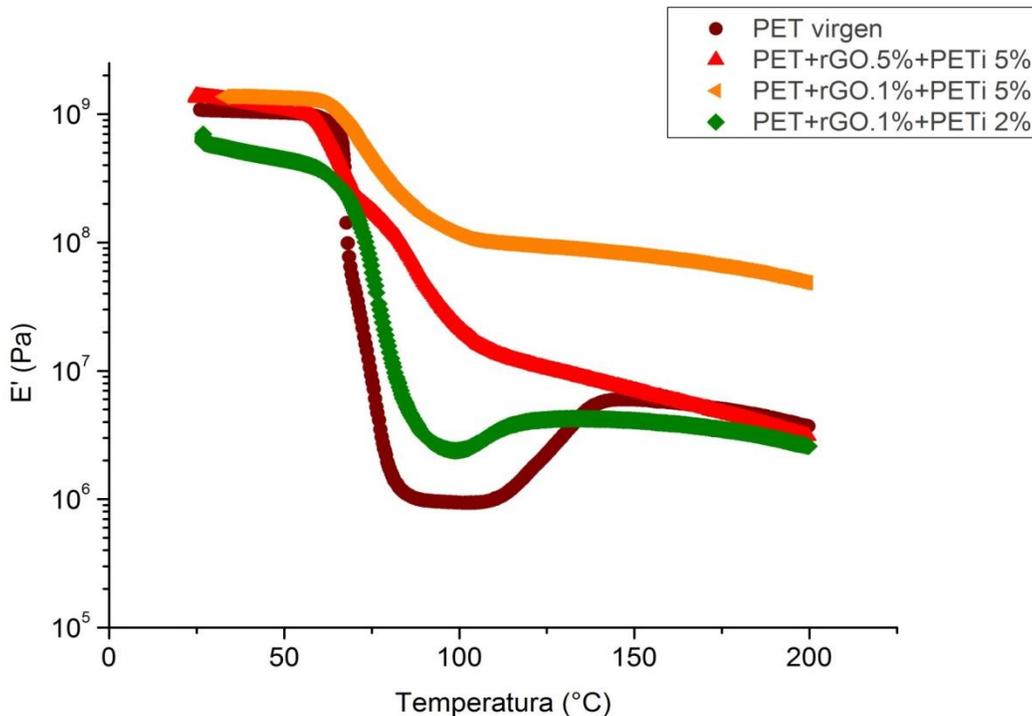


Figura 4.17- Módulo elástico en función de la temperatura, efecto del compatibilizante en los compuestos poliméricos.

En la figura 4.17 se graficó el módulo elástico en función de la temperatura para los compuestos con compatibilizante, con el objetivo de analizar de una manera más profunda el efecto que confiere dentro de la matriz del polímero.

Es posible observar que el uso del compatibilizante provocó un cambio en el comportamiento de los compuestos en comparación al polímero virgen. Se puede establecer que el compuestos con un comportamiento más significativo se presentó cuando se usó una concentración de compatibilizante de 5.0% en peso y 0.1% en peso de rGO, debido a que su módulo elástico presenta un menor decremento cuando la temperatura aumenta, comparado con el resultado obtenido en la gráfica 4.15, donde el compuestos desarrollado con la misma concentración de rGO 0.1% en peso, presentó el resultado menos irrelevante, debido a que su comportamiento fue similar al obtenido en el polímero virgen.

Por lo que se puede asumir que el compatibilizante ayuda a la interacción entre el polímero y el rGO, por lo que, con la concentración mínima de 0.1% en peso de rGO, se obtuvieron resultados favorables.

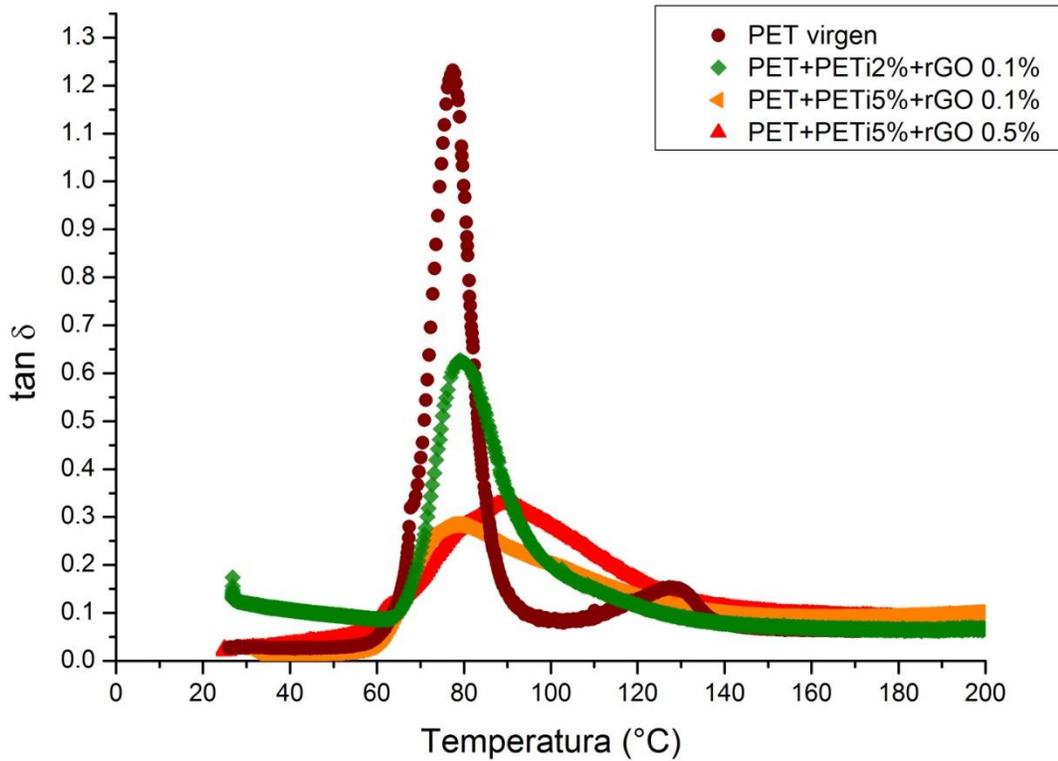


Figura 4.18- $\tan \delta$ en función de la temperatura, efecto de compatibilizante en el factor de pérdida.

En la figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos de $\tan \delta$ en función de la temperatura de los compuestos preparados con compatibilizante y rGO. Donde es posible apreciar que las curvas de los compuestos, presentan un corrimiento hacia la derecha, es decir se presenta un aumento en su T_g .

Con compatibilizante de 2% en peso y rGO 0.1% en peso, no se obtuvo un incremento significativo en la T_g , aunque su factor de pérdida disminuyó el 50%, lo cual conlleva a que existen interacciones entre ambos materiales, lo que provoca que exista menos energía disipada.

El cambio más significativo con respecto a la Tg, se presentó en la combinación de PETi 5.0% en peso y 0.5% en peso de rGO, donde la Tg es desplazada de 77.42°C a 88.85°C, un incremento de más de 10°C de diferencia, lo que implica a que mayor energía es requerida para provocar el cambio de transición vítrea en el compuesto.

En la concentración de PETi 5.0% en peso y 0.1% en peso de rGO, no es apreciable un cambio significativo en la Tg, ya que aumentó de 77.42°C del polímero virgen a 78.5°C, sin embargo, disminuyó la amplitud del pico de $\tan \delta$ en comparación con el pico del PET virgen en un 50%, por lo que se puede asumir que se produjo una buena interacción entre el polímero, el compatibilizante y el rGO, lo que provoca una menor disipación de energía. Esta relación de compatibilizante/rGO, fue la que alcanzó mayor estabilidad en el módulo elástico de los materiales compuestos preparados con compatibilizante, lo que se traduce a que ofrece mejores propiedades mecánicas.

En ambas combinaciones de rGO con compatibilizante se observó que el fenómeno de cristalización fría no se identifica en las curvas.

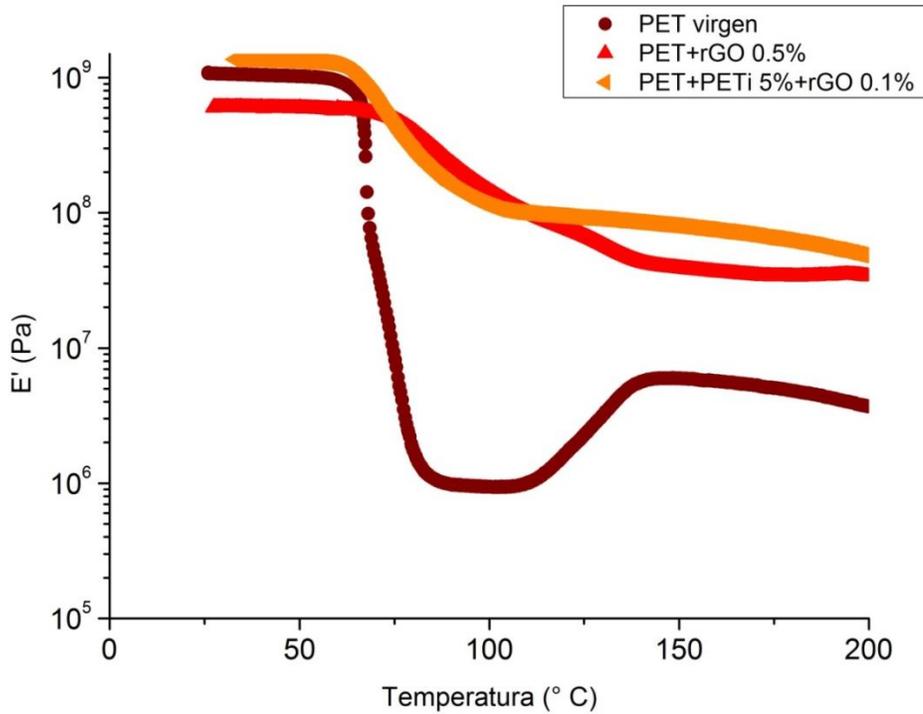


Figura 4.19- Módulo elástico en función de la temperatura, comparación entre compuestos con y sin compatibilizante.

En la figura 4.19, se muestran las curvas de comportamiento del módulo elástico en función de la temperatura de los compuestos preparados con y sin el uso de compatibilizante

El compuesto preparado con 5.0% en peso de compatibilizante, se podría decir que presenta una mayor estabilidad que el compuesto preparado sin compatibilizante, aunque ambas curvas muestran un comportamiento similar, la diferencia entre ellas radica en que para obtener la curva que contiene compatibilizante, solo se adicionó una concentración mínima de 0.1% en peso de rGO, en comparación a la otra curva, en la que se tuvo que adicionar cinco veces más la cantidad de rGO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

Se aseguró de trabajar con las condiciones óptimas de cada material lo que fue fundamental para su procesamiento y resultados. En este proyecto de tesis, se sintetizó el rGO mediante la oxidación del grafito por medio del método Hummers, así como también, se realizó la reducción de este con hidrosulfito de sodio, lo cual fue un método viable para la obtención de rGO de acuerdo a los resultados que se obtuvieron mediante TEM y DRx.

De acuerdo a la caracterización de los compuestos poliméricos, se puede concluir lo siguiente:

Mediante microscopía óptica, se obtuvo que el uso del compatibilizante contribuyó a mejorar la dispersión del rGO en la matriz polimérica del PET, donde se observó más homogeneidad en el compuesto de (PET+PETi 5.0% en peso +rGO 0.1% en peso), atribuido a la relación PET/rGO.

Por medio, del análisis reológico en estado fundido, se obtuvo que el comportamiento reológico del polímero fue modificado, cuando se incorporó en la matriz del polímero, tanto el rGO, como el compatibilizante, manteniéndose su viscosidad a bajas frecuencias. En este análisis se encontró que el compuesto de (PET+PETi 5.0% en peso +rGO 0.1% en peso), es una opción factible para su procesamiento a bajas frecuencias debido a que requiere menos energía para trabajarlo.

El análisis reológico en “estado sólido”, reveló que existen notables interacciones entre los materiales, ya que se lograron observar cambios en los comportamientos de los compuestos con rGO o compatibilizante, comparados con el polímero virgen.

Con el uso de compatibilizante se encontró que con una concentración mínima de 0.1% en peso de rGO y con compatibilizante de 5.0% en peso, existe un reforzamiento mecánico en función de la temperatura, debido a que, aunque no se presentó un aumento representativo en su módulo elástico, este no disminuyó abruptamente a través del aumento de la temperatura como sucedió con el polímero virgen.

Es posible concluir que la matriz polimérica del PET presenta una favorable interacción con el rGO, cuando es adicionado el compatibilizante, por lo que con una mínima concentración de rGO, es posible alcanzar un material compuesto con mejores propiedades a las del polímero virgen, además de ser mejorada la dispersión del rGO dentro de la matriz, lo que nos confiere propiedades más uniformes.

5.2 Recomendaciones

- Establecer las relaciones óptimas para la preparación de compuestos poliméricos con rGO y compatibilizante, con la finalidad de llegar a obtener un proceso optimizado para su producción.
- Utilizar otro método para pulverizar las películas de rGO y comparar los resultados con los obtenidos con el mortero convencional.
- Caracterizar las propiedades eléctricas y de conductividad de los compuestos para determinar si existe una mejoría en ellas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior and F. Cser, THE EFFECT OF CHAIN EXTENSION ON THE THERMAL BEHAVIOUR AND CRYSTALLINITY OF REACTIVE EXTRUDED RECYCLED PET, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78 (2004) 865–884
- [2] SUEL E. VIDOTTI, ANNE C. CHINELLATO, GUO-HUA HU, LUIZ A. PESSAN, Preparation of Poly(ethylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Using a Polyester Ionomer as a Compatibilizer, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* DOI 10.1002/polb, 2007
- [3] Jenny Alongi, Alberto Frache and Emilia Gioffredi, Fire-retardant poly(ethylene terephthalate) by combination of expandable graphite and layered clays for plastics and textiles, *Fire Mater.* 2011; 35:383–396
- [4] Wentao Liu, Linlin Wu, Xingyou Tian, Jin Zheng, Ping Cui, Suqin He, Chengshen Zhu, Morphology studies of poly(ethylene terephthalate)/ silica nanocomposites, *Polym. Bull.* (2010) 65:133–143
- [5] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Graphene-based composite materials. *Nature* 2006;442:282–6.
- [6] Prithu Mukhopadhyay and Rakesh K. Gupta, Trends and Frontiers in Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *plastics engineering*, january 2011
- [7] Chae HK, Siberio-Perez DY, Kim J, Go Y, Eddaoudi M, Matzger AJ, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* 2004;427:523.

[8] Deborah D. L. Chung, Composite Materials, Science and Applications, Second Edition, Springer.

[9] Marino Xanthos, Functional Fillers for Plastics, Second, updated and enlarged edition.

[10] Ansari S, Giannelis EP. Functionalized graphene sheetpoly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. J Polym Sci Part B Polym Phys 2009;47:888–97.

[11] R. M. R. WELLEN, M. S. RABELLO, The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate), JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 (2005) 6099–6104

[12] Jude O. Iroh, Polymer data handbook, Copyright 1999 by Oxford University Press, Inc.

[13] Anoop Anand K, U.S. Agarwal, Rani Joseph, Carbon Nanotubes-Reinforced PET Nanocomposite by Melt-Compounding, Wiley 2007.

[14] M. Yazdani-Pedram, J. Miranda, P. Toro, A. May-Pat, F. Avilés y J. V. Cauich-Rodríguez, NANOCOMPOSITOS DE PP Y PET Y NANOTUBOS DE CARBONO
MULTIPARED: PROPIEDADES MECANICAS, IBEROMET XIX
CONAMET/SAM

[15] Ahmad Al-Jabareen, Hammam Al-Bustami, Hannah Harel, Gad Marom, Improving the Oxygen Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate by Graphite Nanoplatelets, J. APPL. POLYM. SCI. 2013, DOI: 10.1002

- [16] Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications. Edited by Guido Kickelbick, 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [17] Grant D. Barber, Bret H. Calhoun, Robert B. Moore, Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusión, *Polymer* 46 (2005) 6706–6714
- [18] A.K. Geim and K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6, 183–191 (2007)
- [19] Fukushima H, Drzal LT. A carbon nanotube alternative: graphite nanoplatelets as reinforcements for polymers. *Annu Tech Conf Soc Plast Eng* 2003;61:2230
- [20] Lee C, Wei XD, Li QY, Carpick R, Kysar JW, Hone J. Elastic and frictional properties of graphene. *Phys Status Solidi B – Basic Solid State Phys* 2009;246:2562
- [21] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008;8:902.
- [22] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1178–1271
- [23] Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 217–224.
- [24] Kim, Keun Soo; Zhao, Yue; Jang, Houk; Lee, Sang Yoon; Kim, Jong Min; Kim, Kwang S.; Ahn, Jong-Hyun; Kim, Philip; Choi, Jae-Young; Hong, Byung Hee, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, Volume 457, Issue 7230, pp. 706-710 (2009)

[25] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669

[26] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cécile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First and Walt A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, *Science* 26 May 2006: Vol. 312 no. 5777 pp. 1191-1196

[27] Tiannan Zhou, Feng Chen, Kai Liu, Hua Deng, Qin Zhang, Jiwen Feng and Qiang Fu, A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite, *Nanotechnology* 22 (2011) 045704 (6pp)

[28] Haobin Zhang, Wenge Zheng, Qing Yan, Yong Yang, Jiwen Wang, Zhao-Hui Lu, Guoying Ji, Zhong-Zhen Yu, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer* 51 (2010) 1191–1196

[29] Meilu Li, Young Gyu Jeong. Poly(ethylene terephthalate)/exfoliated graphite nanocomposites with improved thermal stability, mechanical and electrical properties. Elsevier 2011; 560–566

[30] Jian Chen, Xinli Guo, Quan Tang, Chongyuan Zhuang, Jianshuang Liu, Shenqing Wu, Ben D. Beake, Nanomechanical properties of graphene on poly(ethylene terephthalate) substrate, *CARBON* 55 (2013) 144–150

- [31] Sang Hwa Shim, Kyung Tae Kim, Jea Uk Lee, Won Ho Jo, Facile Method to functionalize graphene oxide and Its application to poly(ethylene terephthalate)/graphene composite, *Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 4184–4191
- [32] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240
- [33] Staudenmaier L. *Ber Dtsch Chem Ges* 1898;31:1481
- [34] Williams Hummers Jr. and Richarde Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, March 20, 195s
- [35] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS nano* vol. 4, No. 8, 4806–4814, 2010
- [36] Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu and Nikhil Koratkar, Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene content, *ACS nano* vol 3, No. 12, 3884–3890, 2009
- [37] Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi and Seung Hun Huh, X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 6, December 2010, pp. 1649_1652
- [38] Jianfeng Shen, Yizhe Hu, Min Shi, Xin Lu, Chen Qin, Chen Li, and Mingxin Ye, Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, *Chem. Mater.* 2009, 21, 3514–3520

[39] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th Edition , Jhon Wiley & sons, inc.

[40] Tseng, Tzu-chia; Niagara Bottling Hanan, Jay; Rheological characterization of Poly (ethylene Terephthalate) ANTEC journal, PENG-11-2010-0567

[41] Mariana Cristea, Daniela Ionita, Bogdan C. Simionescu, A new insight in the dynamo-mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate, European Polymer Journal 46 (2010) 2005–2012

[42] Martín Edgar Reyes Melo, Carlos Alberto Guerrero Salazar, Ubaldo Ortiz Méndez, Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros, Ingenierías, Abril-Junio 2005, Vol. VIII, No.27

[43] Qiang Ge, Xujia Ding, Gang Wu, Song Liang, and Sizhu Wu, Study on the Microstructure and Mechanical Properties of PET and PET/PTT Blends, Key Engineering Materials Vols. 340-341 (2007) pp. 1085-1090

[44] R. M. R. WELLEN, M. S. RABELLO, Journal of materials science 40 (2005) 6099–6104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Unidad repetitiva del PET.....	8
Figura 2.2 Esquema representativo del efecto del compatibilizante en un material compuesto.....	11
Figura 2.3 Representación gráfica de posibles estructuras de la matriz del polímero y un material reforzante con geometría laminar.....	12
Figura 2.4 Representación gráfica de la, a) estructura del grafeno, b) estructura del grafito.....	14
Figura 2.5 Imágenes de TEM de a) baja y b) alta magnificación del grafeno...	18
Figura 2.6 Imágenes de TEM de a) baja y b) alta magnificación de los nanocompuestos de PET con 3.0%vol. de grafeno.....	18
Figura 2.7 Patrones de difracción de rayos X del a) grafito, b) óxido de grafito y c) el grafeno.....	19
Figura 2.8 Difracción de rayos X del NG, AG y EG.....	20
Figura 2.9 Imágenes de TEM del a) GO y b) fGO.....	21
Figura 2.10 Propiedades mecánicas del PET/fGO y PET/GO en función a su contenido de GO y fGO.....	21
Figura 2.11 Representación gráfica de los métodos de preparación de compuestos poliméricos, a) Polimerización <i>in situ</i> , b) Mezclado en fundido y c) Mezclado en solución.....	24
Figura 2.12 Representación esquemática de los componentes del "brabender mixer".....	25

Figura 3.1 PET granular utilizado.....	27
Figura 3.2 Diagrama representativo de las etapas para la obtención del óxido de grafeno reducido térmica o químicamente.....	29
Figura 3.3 Estructura típica de GO preparado por método Hummers.....	30
Figura 3.4 Cambio de color del óxido de grafeno, a) Antes de la reducción, b) Después del proceso de reducción química	32
Figura 3.5 Cámara mezcladora interna <i>Brabender mixer</i>	35
Figura 3.6 Material obtenido por mezclado en fundido de PET/rGO	36
Figura 3.7 a) Prensa Carver utilizada para preparación de discos b) Discos obtenidos mediante moldeo por compresión.....	37
Figura 3.8 Reómetro rotacional Gemini 2.....	38
Figura 3.9 DMA 8000 de Perkin Elmer.....	39
Figura 3.10 Microscopio óptico modelo Nikon OPTIPHOT-2.....	40
Figura 4.1 Imágenes de TEM del rGO.....	41
Figura 4.2 Difractograma del grafito puro y rGO.....	43
Figura 4.3 Barrido de frecuencia del PET virgen	46
Figura 4.4 Análisis mecánico dinámico del PET virgen a una frecuencia constante de 1 Hz	47
Figura 4.5 PET + rGO 0.5% en peso a 20x.....	50
Figura 4.6 PET + rGO 0.1% en peso a 20x.....	51
Figura 4.7 PET + PETi 2% en peso + rGO 0.1% en peso a 20x.....	52
Figura 4.8 PET + PETi 5% en peso + rGO 0.5% en peso a 20x.....	53
Figura 4.9 PET + PETi 5% en peso + rGO 0.1% en peso a 20x.....	54

Figura 4.10 Relación de compuestos utilizados para el estudio reológico.....	55
Figura 4.11 Efecto de rGO 0.1% y 0.5% en peso en matriz polimérica del PET.....	56
Figura 4.12 Efecto de compatibilizante en matriz polimérica del PET.....	57
Figura 4.13 Efecto de compatibilizante en la matriz del PET con rGO.....	58
Figura 4.14 Viscosidad dinámica en función de la frecuencia angular de los compuestos poliméricos.....	59
Figura 4.15- Módulo elástico en función de la temperatura con una concentración de rGO 0.1 y 0.5% en peso.....	62
Figura 4.16- $\tan \delta$ en función de la temperatura con rGO 0.1% y 0.5% en peso.....	63
Figura 4.17- Módulo elástico en función de la temperatura, efecto del compatibilizante en los compuestos poliméricos.....	65
Figura 4.18- $\tan \delta$ en función de la temperatura, efecto de compatibilizante en el factor de pérdida.....	66
Figura 4.19- Módulo elástico en función de la temperatura, comparación entre compuestos con y sin compatibilizante.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1- Propiedades reportadas del PET.....	8
Tabla 3.1- Propiedades del PET grado botella.....	26
Tabla 3.2- Materiales reactivos y compatibilizante.....	27
Tabla 3.3- Concentraciones de compuestos poliméricos preparados.....	34
Tabla 4.1- Compuestos poliméricos analizados en microscopía óptica.....	49