

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación



“DESARROLLO DE UN MATERIAL NANOCOMPUESTO DE RESINA EPÓXICA CON ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”

OPCIÓN I

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Javier Morales Mendoza
G06070781

Asesor:
Dr. Tomas Lozano Ramírez

Co-Director de Tesis:
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

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

Cd. Madero, Tamps; a **22 de Mayo de 2017**

OFICIO No.: U1.152/17
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS.

ING. JAVIER MORALES MENDOZA
NO. DE CONTROL G06070781
PRESENTE

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

PRESIDENTE :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
SECRETARIO :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTOR :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
CO-DIRECTORA :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"DESARROLLO DE UN MATERIAL NANOCOMPUESTO DE RESINA EPÓXICA CON ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN"

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

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

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"[®]



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



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

c.c.p.- Minuta
Archivo

AIRT 'BSR' jar



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



Dedicatoria

A Dios, pues él me puso en este camino permitiendo realizar este proyecto, ayudándome a crecer como persona.

A mis padres, Javier Morales y María Elsa Mendoza, especialmente a ustedes pues siempre han sido el soporte en las decisiones que he tomado en mi vida.

A mis hermanos, por siempre apoyarme y escuchar mis palabras.

A Celeste, por ser mi compañera y complemento en momentos difíciles, durante esta etapa.

A mis amigos, porque son parte fundamental de mi vida.

A mis abuelitos, Don David aunque ya no estas para verme eres la inspiración para desarrollarme.

Agradecimientos

A Dios, por permitirme tomar este camino, pues parece que acomodaste las piezas para que este fuera posible, gracias por permitirme ser mejor persona y reconocer mis errores y debilidades para poder superarlos.

A mi familia, por estar conmigo en esta etapa y ayudarme, siempre comparto momentos felices con ustedes y estos me ayudan en las partes difíciles de la vida, gracias por todo lo que representan para mí.

A Celeste, por ayudarme y apoyarme en todo momento, somos un complemento y en esta etapa siempre estuviste ahí para mí.

A mis compañeros de generación Martha, Virginia, Cristina, Flor, Elda, Francisco, Hugo y Héctor, por compartir esta etapa conmigo y ayudarme durante el proceso.

A mis profesores durante la maestría, sus enseñanzas y consejos son clave de mi desarrollo como persona y las ganas de continuar empleando el conocimiento impartido. Agradezco al Dr. Tomas Lozano por su asesoría y amistad durante este proyecto, su visión de emprender es motivacional para todos. A la Dra. Ana Morales por su ayuda en este proyecto y permitirnos utilizar el laboratorio del que se encuentra a cargo pero en especial por hacer a Fenómenos de Transporte una de mis materias favoritas. Al Dr. Hugo de Alva por las enseñanzas impartidas pero en especial por hacer conciencia en la protección al medio ambiente. A la Dra. Rebeca Silva y el Dr. Aarón Melo por facilitarme el acceso al agua desionizada y en este proyecto. Al Dr. Ricardo Alamilla por permitirnos usar el baño de ultrasonido. Al Dr. Guillermo Martínez y a la Técnico Rosario Rangel del Centro de Investigación en Química Aplicada por la facilidad y apoyo en la utilización de sus equipos. Al Dr. Antonio García y Dr. Jesús Puente de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el conocimiento y apoyo impartido durante mi estancia en esa institución, su apoyo e ideas fueron fundamentales en este proyecto. Al Prof. Pierre Lafleur, Dr. Shahir Karami y Prof. Edu Ruiz por su apoyo para realizar una estancia de investigación en la École Polytechnique de Montreal. En especial al Prof. Edu Ruiz por aceptarme en su equipo de trabajo y poder ganar experiencia de nivel internacional. A la Dra. Sahar Nouri y al Dr. Roland Fotsing por todo el apoyo y los conocimientos impartidos durante mis estancia de investigación, crecí personal e intelectualmente gracias a su ayuda y amistad. Al Técnico Christian Martel por su ayuda en la impartición de entrenamientos para el uso de equipos así como facilitación de accesorios y materiales de laboratorio. Gracias a Isabell, Alice, Maria, Alessandro, Jon, Agathe, Marwan, Crystale y Léana por su ayuda y amistad durante la estancia de investigación además de enseñarme algo de Francés. A los alumnos del curso MEC 6318 M.H. Sanatimoghaddam y M. Bertsch por permitirme ayudarlos en su proyecto. En especial gracias a mis compañeras Flor, Cristina y Fabiola por la convivencia y experiencias durante la experiencia de realizar una estancia en el extranjero.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por permitirme realizar esta maestría, y la CONACYT por la beca proporcionada para el desarrollo de la misma.

Resumen

Los nuevos materiales son producto de nuevas tecnologías fruto del desarrollo de la Química, la Física aplicada, la Ingeniería y de la Ciencia de los materiales. La nanotecnología empieza a ser posible por el desarrollo de estos materiales, pues al lograr la miniaturización es posible encontrar propiedades específicas en ciertos elementos que permiten que se pueda manipular a distancias nanométricas, uno de los elementos que ha hecho posible esta nueva generación de materiales es el carbono.

Para poder hablar de nanocompuestos poliméricos las partículas deben figurar como segunda fase dentro de una matriz cuyas propiedades se pretenden mejorar al introducir un refuerzo. Para acotar el campo de estudio se centrara en analizar el efecto de nanopartículas en una matriz de resina epóxica ya que, es un sistema del que se conocen ampliamente tanto sus ventajas como desventajas. Las resinas termoestables se caracterizan por exhibir extraordinarias propiedades, tales como: rigidez, buen comportamiento a alta temperatura, buena resistencia química, excelentes propiedades adhesivas, generadas por la reactividad frente a una amplia variedad de agentes de curado. Aunque comúnmente se les utiliza como adhesivos estructurales, únicamente una pequeña parte de su producción total se destina a este propósito. La mayor parte se utiliza para recubrimientos superficiales, aislamientos eléctricos o como matrices en materiales compuestos reforzados con fibras, entre otras posibles aplicaciones.

Una forma de mejorar la interacción entre la matriz y las nanopartículas es funcionalizar la superficie de la partícula. De esta forma la partícula se encontrara unida a la matriz mediante enlaces químicos; así, la energía que hay que aplicar a la partícula para separarla de la matriz, es mucho mayor que para una partícula sin funcionalizar.

El óxido de grafito ha recobrado importancia debido a la facilidad con que se exfolia en medio acuoso por simple sonicación, para producir dispersiones de láminas individuales de lo que se denomina óxido de grafeno.

El presente proyecto implica la síntesis del óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, posteriormente se realizó un proceso de modificación superficial mediante un

agente silano con grupos epóxicos, esto con base en lograr una interacción eficiente entre la matriz y las nanopartículas a fin de otorgar un mejoramiento en las propiedades finales del material nanocompuesto.

La incorporación de las nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado en la resina epóxica se realizó utilizando diferentes métodos de mezclado, con la finalidad de mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz a fin de evitar la posible aparición de aglomerados. Posterior al mezclado se realizó un proceso de curado en dos etapas.

El óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado se caracterizaron mediante Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman (Raman) y Difracción de rayos X (DRX), mientras que los materiales nanocompuestos se estudiaron con Reología, Calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC), Microscopía óptica y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los principales resultados se encontraron utilizando la técnica de mezclado de alta tasa de corte en donde se obtuvieron Temperaturas de transición vítrea (T_g) mayor a la presentada por la resina epóxica sin nanopartículas, con incremento de 12.06 ° C utilizando óxido de grafeno y de 12.2 ° C para el óxido de grafeno funcionalizado en los materiales nanocompuestos. Además es posible atribuir un efecto catalítico de ambas nanopartículas al encontrarse valores de entalpia de reacción (ΔH) menores hasta un 16.93 % usando el óxido de grafeno comparado con la resina epóxica pura.

Abstract

The new materials are product of new technologies cause of the development of the Chemistry, the Applied physics, the Engineering and the Materials science. Nanotechnology begins to be possible because of the development of these materials, by achieving miniaturization it is possible to find specific properties in certain elements that allow it to be manipulated at nanometric distances, one of the elements that has made possible this new generation of materials is The Carbon.

In order to be able to speak of polymer nanocomposites the particles must appear as second phase inside a matrix whose properties are intended to improve upon the introduction of a reinforcement. To narrow down our field of study we will focus on analyzing the effect of nanoparticles into an epoxy resin matrix, since it is a system whom advantages and disadvantages are widely known. Thermosetting resins are characterized by exhibiting extraordinary properties, such as: stiffness, good high temperature behavior, good chemical resistance, excellent adhesive properties, generated by reactivity to a wide variety of curing agents. Although commonly used as structural adhesives, only a small part of their total output is used for this purpose. Most of it is used for surface coatings, electrical insulation or as matrices in composites reinforced with fibers, among other possible applications.

One way to improve the interaction between matrix and nanoparticles is to functionalize the surface of the particle. In this way the particle will be bound to the matrix by chemical bonds; thus, the energy to be applied to the particle to separate it from the matrix is much greater than for an unfunctionalized particles.

Graphite oxide has regained importance because of the ease with which it can be exfoliated in aqueous media by simple sonication, to produce individual sheet dispersions of what is termed graphene oxide.

The present project involves the synthesis of graphene oxide by the modified Hummer method, after which a functionalization process will be carried out using a silane agent with epoxy groups, this being based on achieving a more efficient interaction between the matrix and the nanoparticles in order to provide an improvement in the final properties of the

nanocomposite material.

The incorporation of the nanoparticles in the epoxy resin was carried out using different mixing methods, in order to improve the dispersion of the nanoparticles in the matrix in order to avoid the possible appearance of agglomerates. After the mixing, a two stage curing process will be performed.

Graphene oxide and functionalized graphene oxide will be characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy (Raman) and X-Ray Diffraction (XRD), while the nanocomposite materials will be characterized with Rheology, Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The main results were found using the high shear rate mixing technique, where glass transition temperatures (T_g) were higher than those presented by epoxy resin without nanoparticles, with an increase of 12.06 ° C using graphene oxide and 12.2 ° C for functionalized graphene oxide in nanocomposite materials. In addition, it is possible to attribute a catalytic effect of both nanoparticles by finding lower reaction enthalpy values (ΔH) up to 16.93% using graphene oxide compared to the pure epoxy resin.

Índice

	Página
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de figuras	xii
Índice de tablas	xv
1. Introducción	1
2. Fundamento teórico	3
2.1. Materiales nanocompuestos	3
2.2. Polímeros termofijos	4
2.3. Resinas epóxicas	4
2.3.1. Peso equivalente epóxico	5
2.4. Agentes de curado	7
2.4.1. Peso equivalente amina	7
2.5. Cálculos estequiométricos	8
2.6. Mecanismos de reacción entre grupos epóxicos y aminas	8
2.7. Grafeno	10
2.7.1. Métodos de obtención del grafeno	12
2.8. Óxido de grafeno	15
2.9. Modificación superficial de nanopartículas	16
2.9.1. Tratamientos físicos	18
2.9.2. Tratamientos químicos	18
2.10. Preparación de materiales nanocompuestos	19
2.10.1. Procesos ex-situ	19
2.10.2. Procesos in-situ	20

	Página
3. Metodología	21
3.1. Materiales y reactivos	21
3.2. Equipos	23
3.3. Diseño de experimentos	23
3.4. Procedimiento	26
3.5. Síntesis del óxido de grafeno	26
3.5.1. Oxidación del grafito	26
3.5.2. Exfoliación del óxido de grafito	27
3.6. Síntesis del óxido de grafeno funcionalizado	28
3.7. Preparación de las mezclas	29
3.7.1. Preparación por agitación magnética	29
3.7.2. Preparación por sonicación	30
3.7.3. Preparación por mezclado de alta tasa de corte	30
3.8. Preparación de los materiales nanocompuestos	31
3.9. Técnicas de caracterización	32
3.9.1. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier	33
3.9.2. Espectroscopía Raman	33
3.9.3. Difracción de rayos X	34
3.9.4. Reología	34
3.9.5. Microscopía óptica	35
3.9.6. Microscopía electrónica de barrido	35
3.9.7. Calorimetría de barrido diferencial modulado	36
4. Resultados y discusión	37
4.1. Resultados de la síntesis de las nanopartículas	37
4.1.1. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier	37
4.1.2. Espectroscopía Raman	40
4.1.3. Difracción de rayos X	42

	Página
4.2. Resultados de la preparación de los materiales nanocompuestos	45
4.2.1. Reología	45
4.2.2. Microscopía óptica	55
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido	58
4.2.4. Calorimetría de barrido diferencial modulado	61
5. Conclusiones	67
Bibliografía	69

Índice de figuras

No. Figura	Descripción	Página
2.1	Estructura de grupo funcional epóxico.	5
2.2	Mecanismo no catalítico por la formación de la red.	8
2.3	Mecanismo catalítico por la formación de la red.	9
2.4	Reacciones de eterificación catalizada y no catalizada.	10
2.5	Representación gráfica del grafeno como estructura base del fullereno, nanotubo de carbono y grafito.	10
2.6	Precio de producción de grafeno a gran escala frente a la calidad de las láminas.	14
2.7	Propuestas de estructura de las láminas de óxido de grafito.	15
3.1	Estructura del agente silano.	22
3.2	Estructura de la resina epóxica DGEBA.	22
3.3	Estructura del agente de curado Jeffamine® T-403.	22
3.4	Esquema de la preparación del óxido de grafeno.	26
3.5	Proceso de exfoliación del óxido de grafito.	27
3.6	Proceso de funcionalización del óxido de grafeno.	28
3.7	Mezclado por agitación magnética de las nanopartículas con al agente de curado.	29
3.8	Mezclado por ultrasonido de las nanopartículas con al agente de curado.	30
3.9	Componentes del Microfluidizador Fluidics Type 11.	31
3.10	Reómetro equipado con geometría de cilindros concéntricos.	34
4.1	Espectros FTIR de los 3 lotes realizados de óxido de grafeno.	37
4.2	Espectros FTIR de los 3 lotes realizados de óxido de grafeno funcionalizado.	38
4.3	Espectros FTIR de óxido de grafeno y oxido de grafeno funcionalizado.	39
4.4	Espectros Raman de óxido de grafeno y oxido de grafeno funcionalizado.	40
4.5	Difractograma de los materiales grafiticos.	42

No. Figura	Descripción	Página
4.6	Difractograma representando los diferentes procesos realizados a los materiales.	45
4.7	Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante MM.	46
4.8	Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante SON.	47
4.9	Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante HSM.	47
4.10	Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante los tres procesos.	48
4.11	Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante MM.	49
4.12	Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante SON.	50
4.13	Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante HSM.	50
4.14	Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante los tres procesos.	51
4.15	Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante MM.	52
4.16	Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante SON.	52
4.17	Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante HSM.	53
4.18	Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante los tres procesos.	53
4.19	Viscosidades obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.	54
4.20	Micrografías de los materiales nanocompuestos con oxido de grafeno mediante: MM, SON, HSM y solo resina epóxica.	55
4.21	Micrografías de los materiales nanocompuestos con oxido de grafeno funcionalizado mediante: MM, SON, HSM y solo resina epóxica.	56
4.22	Micrografías de los materiales nanocompuestos mediante MM: con óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	57
4.23	Micrografías de los materiales nanocompuestos mediante HSM: con óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	57
4.24	Micrografías SEM de los materiales nanocompuestos con óxido de grafeno mediante: MM y SON.	58

No. Figura	Descripción	Página
4.25	Micrografías SEM de los materiales nanocompuestos mediante HSM: con óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	59
4.26	Análisis EDS de los materiales nanocompuestos: con óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	60
4.27	Análisis MDSC de la resina epóxica DGEBA.	61
4.28	Análisis MDSC del flujo de calor reversible de los materiales nanocompuestos con GO.	62
4.29	Análisis MDSC del flujo de calor reversible de los materiales nanocompuestos con FGO.	63
4.30	Temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.	64
4.31	Análisis MDSC del flujo de calor no reversible de los materiales nanocompuestos con GO.	65
4.32	Análisis MDSC del flujo de calor no reversible de los materiales nanocompuestos con FGO.	65
4.33	Entalpia de reacción (ΔH) obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.	66

Índice de tablas

No. Tabla	Descripción	Página
2.1	Diferentes tipos de resina según su peso equivalente epóxico.	6
3.1	Mezclas de óxido de grafeno y agente de curado variando métodos de mezclado.	24
3.2	Referencias del comportamiento para el agente de curado.	25
3.3	Mezclas de óxido de grafeno funcionalizado y agente de curado.	25
3.4	Configuraciones utilizadas de los cilindros de intercambio.	31
4.1	Espectros de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	41
4.2	Análisis de los difractogramas en la reflexión (002) para los diferentes materiales.	43
4.3	Análisis de los difractogramas en la reflexión (110) para los diferentes materiales.	44
4.4	Análisis del difractograma en la reflexión (110) para el grafito con $K=1.84$.	44

1. Introducción

Esta época está caracterizada por el descubrimiento de nuevos materiales lo que ofrece posibilidades tecnológicas solo soñadas en la ciencia ficción. La nanotecnología comienza a desarrollarse por estos materiales, pues al lograr la miniaturización es posible encontrar propiedades muy especiales en ciertos elementos que permiten que se pueda manipular casi al nivel del átomo. La física, la química y la informática, han hecho posible este avance, y uno de los elementos que ha hecho posible esta nueva generación de materiales es el carbono.

El carbono posee estructura cristalina y lo podemos encontrar en forma de grafito o diamante, también se convierte en materiales con cualidades únicas que están cambiando diferentes tipos de industrias, pues no solo presentan más resistencia que el acero, sino que son extremadamente livianos.

Si hay una consecuencia clara en la actual crisis energética es que las aplicaciones de los materiales y equipos se van a llevar al límite. La tecnología aeronáutica y del espacio es una de las principales causas del crecimiento industrial que se espera en los próximos dos decenios ^[1]. Para obtener incrementos continuos de rendimiento, los diseñadores están buscando constantemente materiales más ligeros, resistentes y duraderos. El futuro va por las superaleaciones y los materiales compuestos. Las notables características de rendimiento de los vehículos aeroespaciales actuales son, en gran medida fruto de los avances en el campo de los materiales de alto rendimiento y en las diferentes tecnologías de fabricación utilizadas en las distintas partes del avión.

Las ventajas de los materiales compuestos de alto rendimiento son muchas. Se podrían destacar las siguientes: peso más ligero, óptimas resistencias y rigideces, mejorada resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión, y, con buena práctica de diseño, reducción en los costos de ensamblaje debido al menor número de piezas de detalle y elementos de fijación.

Para poder hablar de nanocompuestos poliméricos las partículas deben figurar como segunda fase dentro de una matriz cuyas propiedades se pretenden mejorar al introducir un refuerzo. Para acotar nuestro campo de estudio y comparar, los materiales compuestos clásicos usados en la aeronáutica con los nanocompuestos, los análisis se centran en el efecto de las nanopartículas en una matriz de resina epóxica ya que, además, es un sistema muy estudiado y del que se conocen

muy bien tanto sus virtudes como sus puntos débiles. Las resinas termoestables se caracterizan por exhibir extraordinarias propiedades, tales como: rigidez, buen comportamiento a alta temperatura, buena resistencia química y excelentes propiedades adhesivas, generadas por la reactividad frente a una amplia variedad de agentes de curado. A pesar de que popularmente se les considera como adhesivos estructurales, únicamente una pequeña parte de su producción total se destina a este propósito. La mayor parte se utiliza para recubrimientos superficiales, aislamientos eléctricos o como matrices en materiales compuestos reforzados con fibras, entre otras posibles aplicaciones.

Tras el proceso pertinente denominado curado, las resinas forman una estructura de red altamente entrecruzada que les confiere una elevada resistencia y temperatura de transición vítrea con una excelente resistencia al desgaste. Sin embargo, esta alta densidad de entrecruzamiento les otorga una elevada fragilidad que les hace propensos a la fractura. Por todo ello, y con objeto de solventar este inconveniente, durante los últimos años, ha surgido un enorme interés en mejorar la fragilidad de estos materiales.

Otra problemática que se presenta en el desarrollo de materiales nanocompuestos es enfrentarse a una dispersión inadecuada de las nanopartículas, es decir, problemas de aglomeramiento debido a las propiedades intrínsecas de las nanopartículas. Se han presentado soluciones para estos problemas dentro de los que destacan la funcionalización de la superficie de las nanopartículas y experimentar diversas técnicas de mezclado.

Con lo expuesto hasta ahora se pretende hacer una introducción a los materiales que formarán el nanocompuesto objeto de estudio, que estará fabricado de una resina epóxica y las nanopartículas de carbono (óxido de grafeno), además se abordarán temas de modificadores de superficie y métodos de mezclado.

2. Fundamento teórico

2.1. Materiales nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos son materiales híbridos en donde al menos una de las fases que lo conforman presenta dimensiones nanométricas. Tal como sucede en los materiales compuestos tradicionales, uno de los integrantes sirve como matriz, en donde las partículas del segundo material se encontraran distribuidas. Los componentes del material nanocompuesto pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. La incorporación de cargas inorgánicas de escala nanométrica en polímeros origina materiales de mayor resistencia mecánica, mayor estabilidad térmica o con propiedades ópticas, magnéticas o eléctricas superiores. Las cargas teniendo dimensiones nanométricas (1-500 nm) presentan un área superficial elevada, promoviendo mejor dispersión en la matriz polimérica y por esto una mejoría en las propiedades físicas del material nanocompuesto, aunque esto depende de la homogeneidad del material.

Por esto las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades individuales de sus integrantes, también de la morfología y características interfaciales. ^[2]

Los materiales nanocompuestos están formados por nanofases; o sea, con una microestructura formada por granos/cristalitos o partículas. Su definición se amplía para abarcar una variedad de sistemas, como lo son: unidimensionales (1D), bidimensionales (2D), tridimensionales (3D) y materiales amorfos, que integran componentes distintos mezclados a escala nanométrica.

Existen más de 150 opciones de nanopartículas, entre puras y combinadas con óxidos tales como las nanopartículas de aluminio, carbono, cerio, cobalto, cobre, zinc, hierro, disprosio, erbio europio, gadolinio, oro, grafito, hafnio, indio, lantano, manganeso, litio, titanio, vanadio, magnesio, molibdeno, neodimio, níquel, niobio, paladio, platino, praseodimio, rutenio, samario, estroncio, silicio, plata, terbio, estaño, titanio tungsteno y acero inoxidable entre otros. ^[3]

Los materiales nanocompuestos se pueden clasificar de la siguiente manera:

1. Materiales nanocompuestos de matriz cerámica.
2. Materiales nanocompuestos de matriz metálica.

3. Materiales nanocompuestos de matriz polimérica.

Para definir la zona interfacial de un material nanocompuesto de matriz polimérica es necesario como prioridad conocer las propiedades de la fase con dimensiones nanométricas, y también no menos importante, es controlar el proceso de fabricación del material porque esto determina las interacciones carga/matriz y el estado de dispersión. Estos dos aspectos fundamentales pueden ser optimizados mediante un tratamiento superficial de las nanopartículas. La modificación superficial de las nanopartículas es una etapa crucial para la elaboración del material nanocompuesto ya que implica una mejora de las interacciones con la matriz a la vez que facilita su dispersión y por lo tanto contribuir en definir la interfase. ^[4]

2.2. Polímeros termofijos

Los polímeros termofijos se encuentran dentro de la clasificación de los polímeros por su comportamiento ante el calor, además este tipo de polímero es un caso extremo de los elastómeros. El grado de entrecruzamiento en modo de enlaces químicos entre las cadenas es tan alto que la estructura permanece rígida, es decir, son materiales que una vez calentados reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y de presión, no originan que fluyan. En este tipo de polímeros carece de sentido hablar de una Temperatura de transición vítrea, no obstante se presenta de una forma menos notoria que en los termoplásticos. Las cadenas solo podrán adquirir movimiento cuando los enlaces químicos se rompan, lo cual quiere decir que habrá que destruir el polímero para hacer que fluya. Sin embargo en la mayoría de este tipo de polímeros al romperse las cadenas del polímero se degrada o se destruye por completo. ^[5]

2.3. Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son productos obtenidos de la petroquímica, que se presentan en forma de sólidos o líquidos con diferentes viscosidades. Son compuestos no reticulados, que por sí mismas no cuentan con utilidad práctica, debido a que son incapaces de polimerizarse por sí solas, pero son capaces de reaccionar frente a endurecedores (también llamados agentes de curado) dando origen a estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia ante ácidos,

bases y disolventes, además de presentar altas prestaciones mecánicas, de tal manera que se clasifican dentro de los polímeros termofijos.

En particular, el término epóxico se aplica debido al grupo químico epóxico mostrado en la Figura 2.1, también conocido como anillo epoxi, presente en el prepolímero en estado líquido o sólido. Las resinas epóxicas poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula, cuya apertura de anillo inicia la reacción de polimerización. ^[6] La mayoría de resinas epóxicas contienen también grupos funcionales hidroxilo, capaces de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la reticulación presente.

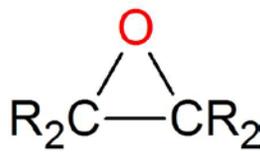


Figura 2.1. Estructura de grupo funcional epóxico. ^[6]

En general, los tipos de moléculas que se emplean para polimerizar con resinas epóxicas son aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, etc. ^[7]

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas como matrices para materiales compuestos en diferentes tipos de aplicaciones en donde sus propiedades dieléctricas, químicas, térmicas y mecánicas son requeridas.

Las resinas epóxicas han sido tradicionalmente utilizadas como matrices para materiales compuestos orientados a diferentes sectores, entre los que se incluyen: el transporte, la industria química o los campos eléctrico, aeronáutico y aeroespacial. ^[8]

2.3.1. Peso equivalente epóxico

El peso equivalente epóxico o EEW (Epoxy Equivalent Weight) se define, como el peso de resina que contiene un equivalente gramo de epóxico, es decir, es el peso de resina epóxica que contiene un grupo epóxico.

Al conocer las características y composición de la resina epóxica, el peso equivalente epóxico se logra calcular dividiendo el peso molecular de la resina epóxica por el número de grupos funcionales epóxicos.

La composición real de las resinas epóxicas comerciales no se conoce con exactitud debido a que se trata de mezclas de distintos pesos moleculares y distinta funcionalidad, por consiguiente el peso equivalente epóxico de una resina debe determinarse por métodos analíticos. Es común que este dato se incluya en el catálogo del fabricante aunque normalmente no se indica como un valor fijo, sino que se define un intervalo de valores.

Otro dato de importancia es el índice de epóxico (Epoxy Value), que se define como el número total de grupos epóxicos en 100 g de resina epóxica, su valor se obtiene dividiendo 100 por el peso equivalente epóxico.

Estos datos son de importancia para poder realizar los cálculos estequiométricos con los que se realizara la mezcla entre la resina epóxica y el endurecedor propuestos.

En la Tabla 2.1 se encuentra un ejemplo resumido de datos suministrados por fabricantes de resinas epóxicas, además se relacionan con la reactividad que presentan ante agentes de curado.

Tabla 2.1. Diferentes tipos de resina según su peso equivalente epóxico. ^[9]

Resina epóxica	EEW	Índice de epóxico	Reactividad
A	172-176	0.57	Muy alta
B	192-197	0.51	Muy alta
C	230-250	0.42	Media
D	500-575	0.12	Baja
E	875-975	0.11	Baja
F	1600-2000	0.055	Muy baja

Como se observa el peso molecular de la resina epóxica aumenta directamente proporcional al peso equivalente epóxico, mientras que el índice de epóxico disminuye, lo que repercute en la disminución de la funcionalidad y por lo tanto una menor reactividad. ^[9]

2.4. Agentes de curado

Como anteriormente se mencionó las resinas epóxicas son susceptibles de reaccionar con compuestos químicos portadores de hidrógenos activos, dentro de los que destacan las aminas y poliamidas.

Las aminas terciarias y secundarias logran catalizar la polimerización de las resinas epoxídicas a temperatura ambiente gracias a la presencia de los grupos hidróxilo en la resina epóxica o formados a partir de la reacción. En cualquier caso las aminas deben ser polifuncionales para poder reaccionar con varias moléculas de resina epóxica y producir una reticulación adecuada.

Las poliaminas alifáticas comúnmente utilizadas son la dietilén-triamina, la trietilén-tetramina y la tetraetilén-pentamina, así como aductos de estas aminas con resinas y diluyentes epóxicos.

También se emplean aminas aromáticas tales como la metilén-dianilina, la meta-fenilendiamina y la diamino-difenil-sulfona.

En el mercado existen gran variedad de aminas alifáticas y aromáticas, cada una con sus respectivas características de las cuales no es práctico mencionarlas en su totalidad.

La reactividad de las poliamidas con las resinas epóxicas es similar a la de las aminas ya que reaccionan a través de los grupos amínicos libres en cadena.

Las poliamidas son polímeros relativamente grandes por lo que la proporción entre la poliamida y la resina epóxica es un factor de menor importancia que en el caso de las aminas de bajo peso molecular. Las poliamidas pueden ser consideradas como resinas modificantes ya que confieren a una película de recubrimiento propiedades intrínsecas, dándoles así una mayor flexibilidad y adherencia.

El proceso de curado con poliamidas es más lento que con las aminas y la vida de la mezcla (Pot life) es más largo. ^[9]

2.4.1. Peso equivalente amina

Este se define de manera análoga al peso equivalente epóxico como el número de gramos de producto que contiene un grupo amino activo.

Al conocer el peso molecular y la funcionalidad de la amina o poliamida, se divide el peso molecular por el número de grupos amina y de esta manera se obtiene el peso equivalente amina.

Como en su mayoría los productos comerciales no tienen composiciones definidas, no es posible calcular el peso equivalente amina, por lo que se debe obtener de manera analítica. ^[9]

2.5. Cálculos estequiométricos

Al conocer el peso equivalente epóxico y el peso equivalente amina es posible calcular estequiométricamente la relación adecuada para la mezcla entre cualquier resina epóxica y cualquier agente de curado, el cálculo se expresa en la Ec. 2.1: ^[9]

$$\text{Partes de amina por partes de epoxico} = \frac{\text{Peso equivalente amina}}{\text{Peso equivalente epóxico}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

2.6. Mecanismos de reacción entre grupos epóxicos y aminas

Previamente se ha mencionado que proceso de polimerización en este tipo de polímeros conduce a la obtención de una estructura tridimensional con una alta densidad de entrecruzamiento, además la reactividad aumenta con el carácter nucleófilo, por lo tanto las aminas alifáticas son más reactivas que las cicloalifáticas que son a su vez mas reactivas que las aminas aromáticas.

Existen dos etapas básicas donde se describe la reacción de formación de este tipo de redes, las cuales se muestran en la Figura 2.2.

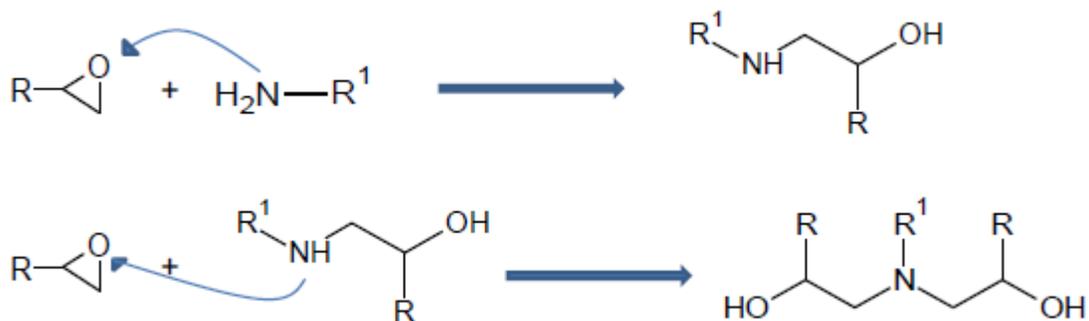


Figura 2.2. Mecanismo no catalítico por la formación de la red. ^[10]

La primera etapa consiste en la reacción entre el grupo epóxico y una amina para producir una amina secundaria y un grupo hidroxilo derivado de la apertura del anillo del grupo oxirano. A continuación la amina secundaria reacciona a su vez con otro grupo epóxico dando lugar a una amina terciaria generando otro grupo hidroxilo. Debido al diferente pH de las aminas primarias y secundarias y a que las aminas secundarias poseen un impedimento estérico mayor, es de esperar que la constante de velocidad de estas dos reacciones no sea la misma. Suponiendo que las aminas primarias y secundarias tienen la misma reactividad, la red empieza a formar ramificaciones desde el inicio de la reacción. A diferencia, si las aminas primarias son más reactivas que las secundarias, se observa primero la constitución de una cadena lineal antes de la formación de ramificaciones.

Estas reacciones pueden ser catalizadas por moléculas que faciliten el ataque nucleofílico del grupo amino, por ejemplo una amina terciaria o impurezas donantes de hidrógeno. De forma general, la reacción de entrecruzamiento entre epóxidos y aminas tiene carácter autocatalítico debido a la continua formación de grupos hidroxilo durante la reacción. Los grupos hidroxilo presentes en el medio de reacción obstaculizan al grupo oxirano y contribuyen a formar un complejo trimolecular, esto se observa en la Figura 2.3 y repercute en un aumento de la velocidad de reacción.

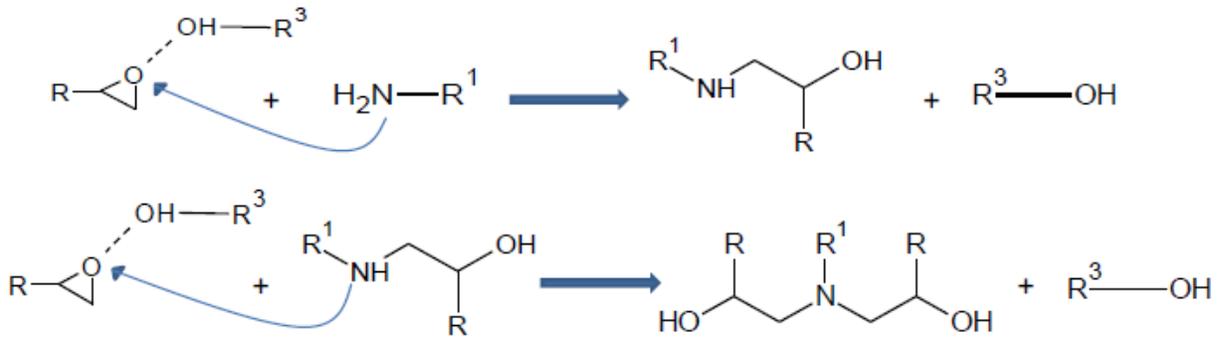


Figura 2.3. Mecanismo catalítico por la formación de la red. ^[10]

En sistemas epóxico/amina es posible tener una tercera reacción, denominada reacción de eterificación, que se da entre un anillo epóxico y un grupo hidroxilo como se muestra en la Figura 2.4. Es posible que exista una competencia entre esta y las dos primeras si hay un exceso de grupos epóxico o por la presencia de un catalizador. Para que esta reacción sea de importancia la temperatura de curado debe ser muy elevada y la amina terciaria no debe poseer un efecto estérico importante. ^[10]

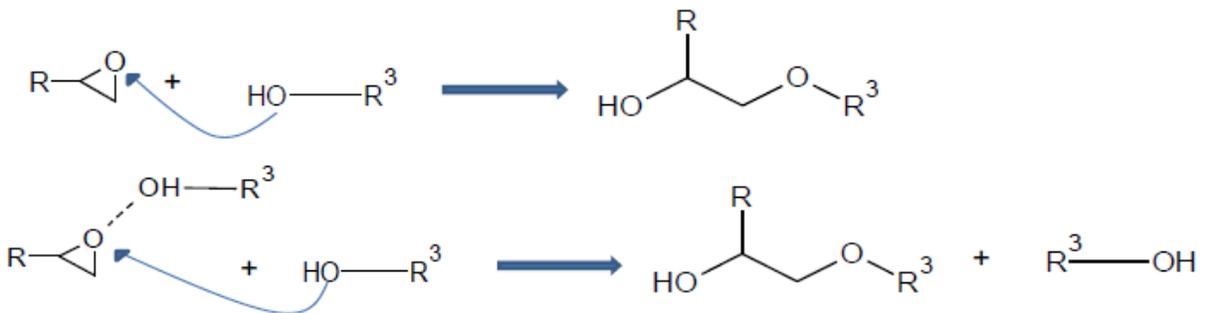


Figura 2.4. Reacciones de eterificación catalizada y no catalizada. ^[10]

2.7. Grafeno

El grafeno es un nuevo material caracterizado por ser cuasi-bidimensional en su forma más pura, se encuentra conformado por átomos de carbono los cuales se encuentran hibridados de forma sp², lo que forma un arreglo de forma hexagonal y cuentan con una distancia intermolecular de 1.42 Å. Esta estructura en forma hexagonal se atribuye como base de los alótopos de carbono

que cuentan con el mismo tipo de hibridación, estas estructuras son representadas en la Figura 2.5, en donde son mostrados el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos. ^[11]

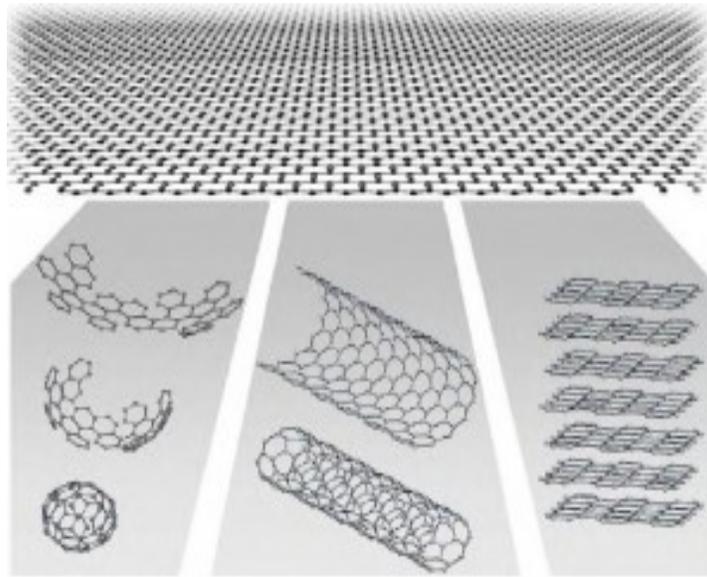


Figura 2.5. Representación gráfica del grafito como estructura base del fullereno (izquierda), nanotubo de carbono (centro) y grafito (derecha) ^[11].

En la hibridación que presenta el grafeno, los carbonos se encuentran unidos mediante enlaces de tipo π , formando un sistema π -conjugado abarcando dos dimensiones, esta característica le otorga propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas relevantes, previstas teóricamente y en comprobación experimental. También está sujeto a ser el primer caso de material cuasi-bidimensional, esto quiere decir que solo cuenta con un átomo de grosor, otorgándole tan remarcadas propiedades. Estudios previos afirmaban su existencia teórica solo como entidad aislada, ya que el arreglo que presenta el grafeno se estimaba ser termodinámicamente inestable. Esta inestabilidad sería debida a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad que teóricamente produciría desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita, ^[12] ocasionando la destrucción del arreglo formado. Existieron estudios previos respaldando esta teoría, entre estos se encontró que la temperatura de fusión de las estructuras formadas decrece vertiginosamente al disminuir su grosor, lo que ocasiona que las láminas sean inestables para espesores de hasta una docena de monocapas. ^[13,14]

Lo anterior explica la razón de los cristales bidimensionales a adoptar diferentes estructuras tridimensionales que aseguren la estabilidad de la estructura perdiendo bidimensionalidad en el proceso. Es así como, se visualizaba al grafeno teóricamente como una estructura base de los materiales de origen grafitico. En el año 2004 Andre Geim, Konstantin Novoselov y colaboradores, en la Universidad de Mánchester (Inglaterra) y el Instituto de Tecnología en Microelectrónica de Chernogolovka (Rusia), lograron sinterizar láminas de grafeno ^[15], se probó que estas fueran estables para lograr ser caracterizadas. La síntesis se realizó a partir del grafito, utilizando uno de alta calidad estructural, es decir altamente ordenado y orientado, se utilizó un proceso micromecánico de exfoliación, este tiene como sustento la débil interacción entre las láminas del grafeno en la estructura grafitica, y reside en la descamación repetida del grafito utilizando cinta adhesiva.

Las teorías para aclarar la estabilidad de este material, se sustentan en el hecho de que las láminas sintetizadas provienen de una estructura tridimensional, con la cual cuenta el grafito pirolítico, además posee fuertes enlaces covalente entre los átomos de carbono y poco espacio lateral, lo cual otorga resistencia ante las fluctuaciones térmicas. ^[16] Además se comprobó que las láminas cuentan con ondulaciones microscopias que contribuyen a su estabilidad, adicionalmente ayudan a explicar algunas propiedades con las que cuenta el grafeno. ^[17]

El grafeno presenta una destacable mezcla de propiedades según la ciencia de materiales, las cuales se enlistan a continuación:

- Es un material cuasi-bidimensional, de baja densidad (0.77 mg/m^2) y por tanto una gran área superficial específica (máximo teórico de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$). ^[18]
- Cuenta con una alta conductividad térmica, superior a la de los nanotubos de carbono. Se han obtenido datos de conductividad térmica del orden de 5000 W/mK a temperatura ambiente. ^[19]
- Es un material con alta conductividad eléctrica, a razón de la alta movilidad de transportadores de carga o resonancia electrónica en el grafeno (encontrando valores de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$). ^[20]
- Las propiedades mecánicas son impresionantes con valores de módulo de elasticidad al rededor a 1 TPA y de resistencia a la tensión de 130 GPa , mayores a cualquier material

conocido. Además las láminas de grafeno tienen buenas propiedades elásticas en cuenta su ligereza. [21]

- Las láminas de grafeno poseen una alta transparencia óptica, estas dejan pasar el 97.7% de la luz. Este valor de opacidad del 2.3% es independiente de la longitud de onda incidente (en la región visible del espectro, debido a esto una lámina grafeno no tiene color). [18]

2.7.1. Métodos de obtención del grafeno

En el estudio de materiales previos al grafeno, como lo son los fullerenos o los nanotubos de carbono, la aplicación de las destacables propiedades que presentan estos materiales se dificulta debido a la metodología de síntesis y obtención a gran escala. Previamente se mencionó que a partir del 2004 el grafeno se ha sintetizado mediante exfoliación micromecánica de grafito altamente ordenado y orientado. Este mecanismo de obtención se ha logrado simplificar, y actualmente se produce a través de exfoliación directa del grafito contra una superficie (generalmente Si/SiO₂) como si se escribiera sobre la misma. Esta metodología posibilita la obtención de láminas de grafeno monocapa de un tamaño de hasta 0.2 mm, contando con una excelente calidad estructural y electrónica. [22]

La problemática encontrada es que al ser un método totalmente manual, la síntesis del material es con un rendimiento cuantiosamente bajo y notablemente laboriosa. Una desventaja particular es que las láminas deben ser cuidadosamente localizadas mediante la implementación de un microscopio óptico entre los copos de grafito no separados por la exfoliación que los rodean, esto repercute en el tiempo empleado y lo complicado que resulta ser la selección de las láminas de grafeno. Por esto, actualmente se desarrollan metodologías alternativas para la síntesis de grafeno debido a que se busca incrementar el rendimiento de obtención y a si mismo disminuir los costos de producción. A continuación se mencionan algunos métodos de síntesis en desarrollo que muestran ventajas representativas:

- Método por procesamiento químico de óxido de grafito, como su nombre lo indica parte de una oxidación realizada al grafito para su posterior exfoliación en fase líquida, obteniendo un precursor del grafeno denominado óxido de grafeno. Dicho material

obtenido es sujeto a un posterior proceso de reducción química para conseguir láminas de grafeno. Lo sobresaliente de esta metodología es la cantidad de material producido aun que se enfrenta ante la desventaja de la baja calidad de las láminas obtenidas afectando su estructura por los métodos de oxidación y reducción utilizados. [23,24]

- Método de exfoliación de grafito prístino, se utilizan solventes orgánicos o modificadores de superficie para obtener láminas de grafeno de alta calidad, sin embargo el tamaño lateral de estas es limitado a cientos de nanómetros. La principal ventaja de esta metodología radica en que se evaden procesos de oxidación y reducción, lo que provoca un aumento en la calidad estructural del grafeno sintetizado. Se observa la desventaja de obtener una concentración de grafeno pequeña (~0.01 mg/ml), y el porcentaje de láminas monocapa obtenidas se encuentra dentro del 10-30%, el resto siendo láminas de pocas capas. [25-28]
- Método de deposición química en fase vapor (CVD), generalmente es realizada mediante hidrocarburos sobre metales de transición (níquel o rutenio). El método consiste en exponer un sustrato metálico a hidrocarburos (generalmente metano), creando una reacción de nucleación, de esta manera se logra la formación de una lámina de grafeno debida a la descomposición sobre la superficie metálica. Por este método se logran obtener láminas de grafeno monocapa con una excelente calidad estructural, la desventaja notoria de este método es que son utilizadas grandes cantidad de energía al emplear altas temperaturas y bajas presiones, provocando con esto grandes costos además de utilizar instrumentación compleja para controlar el proceso. Además al ser utilizado un sustrato en este caso metálico dificulta la utilización del grafeno obtenido para aplicarlo como componente electrónico sin evitar una transferencia del mismo al nuevo sustrato (semiconductor o aislante). Otra ventaja es que posibilita el hecho de funcionalizar las láminas obtenidas mediante la descomposición de diferentes gases utilizados durante el proceso de crecimiento. [29-32]

Actualmente existen diversos métodos para la síntesis de grafeno, aunque lamentablemente ninguno ha resultado excepcional en términos de producción de láminas de alta calidad, con una producción a gran escala y realizar lo anterior a bajos costos. La Figura 2.6 esquematiza los principales métodos de producción de grafeno relacionándolos con los costos de producción y calidad del producto.

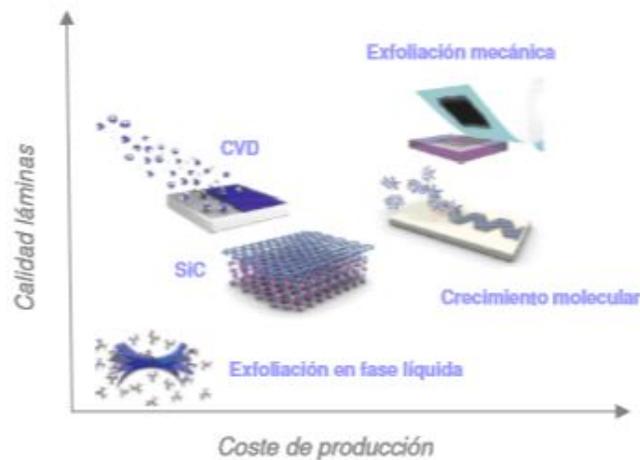


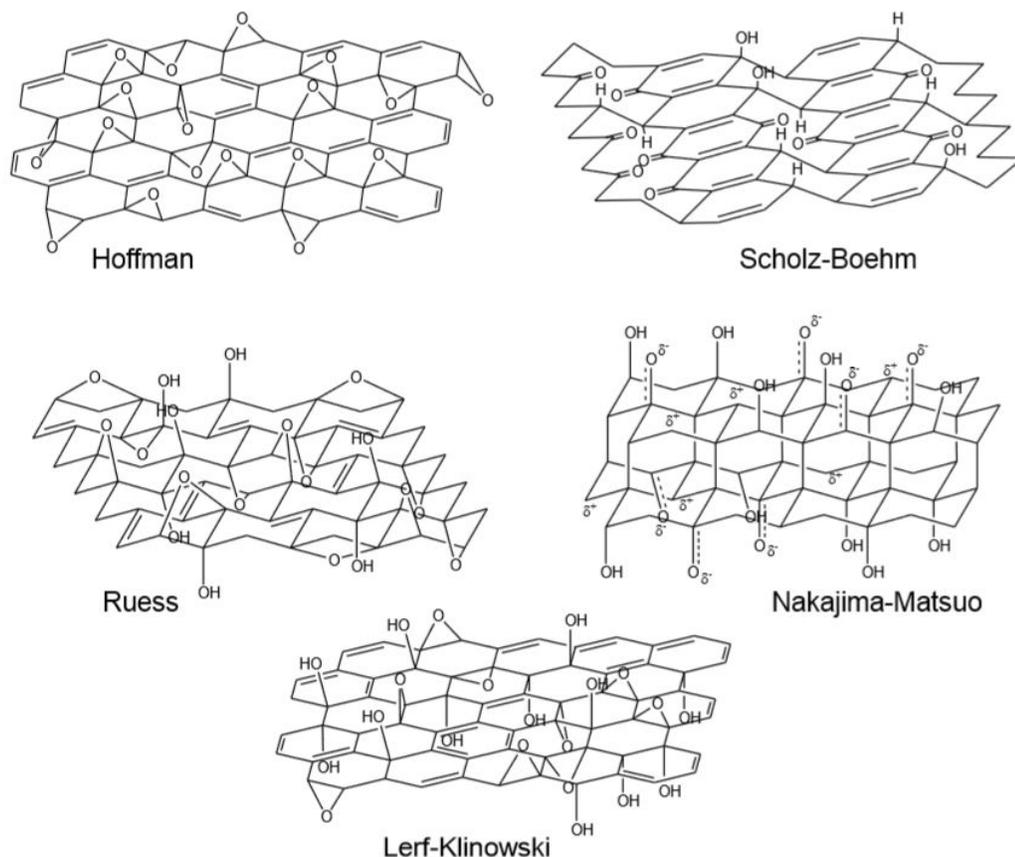
Figura 2.6. Precio de producción de grafeno a gran escala frente a la calidad de las láminas.^[32]

En años recientes se han descubierto nuevos métodos para la síntesis de grafeno, algunos de ellos son la intercalación de metales alcalinos en el grafito, la fotoexfoliación del grafito, la apertura de nanotubos o nanofibras, la segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos. También es de aguardar nuevos descubrimientos a corto plazo debido a la constante investigación que se ha realizado en este material para la obtención de nuevos métodos de síntesis y mejoramiento de los existentes.

2.8. Óxido de grafeno

A mediados del siglo XIX se encontró que el grafito es susceptible a oxidación en un medio ácido produciendo un material higroscópico, aislante y con alto contenido de oxígeno, dando origen a óxido de grafito. Este material tiene una estequiometría variable según las condiciones de oxidación, grado de hidratación; y aun no existe acuerdo sobre cuál es la estructura del óxido de grafito, ni sobre los grupos funcionales sobre las láminas, ni en los porcentajes que se encuentran.

En la Figura 2.7 se muestran algunas de las estructuras propuestas, ^[33-40] en ellas se ilustran grupos funcionales hidróxilo, epóxico y carbonilo en la superficie del grafeno, mientras que en los bordes de las láminas pueden aparecer grupos funcionales de tipo carboxílico, carbonilo, lactona, lactol, etc. Actualmente la estructura más reconocida sigue el modelo de Lerf-Klinowski, con grupos epóxico e hidróxilo en la superficie del óxido de grafito, apoyado por estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido realizados sobre muestras de este



material enriquecido en C¹³.

Figura 2.7. Propuestas de estructura de las láminas de óxido de grafito.

El óxido de grafito es un material con la capacidad de desarrollarse debido a la facilidad con que se exfolia en medio acuoso por medio de ultrasonido, para desarrollar dispersiones de láminas individuales de lo que se nombra óxido de grafeno (GO). La exfoliación del óxido de grafito es una metodología conocida desde mediados del siglo pasado, se ha convertido en uno de los métodos más empleadas para la síntesis de derivados del grafeno, debido a que el óxido de grafeno es susceptible de ser reducido y/o funcionalizado. ^[41,42]

Empleando óxido de grafeno como material de inicio se obtiene el denominado óxido de grafeno reducido (RGO, reduced graphene oxide), que se caracteriza por su menor contenido en oxígeno y la recuperación de la estructura grafítica conjugada propia del grafeno, razón por la cual el RGO presenta una mayor conductividad eléctrica que el óxido de grafeno y un carácter hidrofóbico en lugar del carácter hidrofílico del GO. [43]

El RGO es una alternativa empleada frente a las síntesis de grafeno producidas por otros métodos, que son de una mayor calidad estructural pero tienen un costo excesivamente alto y su producción se limita a cantidades pequeñas.

El RGO es obtenido a partir de GO por diversas metodologías como la reducción química (empleando agentes reductores como hidracina, dimetilhidracina, borohidruro de sodio, ácido ascórbico, etc.), el tratamiento térmico (la pérdida de grupos con oxígeno del GO se produce a temperaturas moderadamente altas), o la reducción fotocatalítica.

A diferencia del GO, las láminas de RGO tienen una gran tendencia a aglomerarse, formando agregados de las láminas de RGO encontrándose apiladas. Estos agregados son muy difíciles de redispersar (especialmente en medio acuoso por el carácter hidrofóbico del RGO) debido a las interacciones de enlaces π - π que se establecen entre los sistemas conjugados de las láminas de RGO. Por esta razón en muchas ocasiones se realiza la síntesis del GO en la forma deseada (películas, deposiciones, láminas, etc.) y posteriormente se realiza la reducción a RGO. [44-51]

2.9. Modificación superficial de nanopartículas

Los procesos de fabricación de materiales nanocompuestos se pueden optimizar tratando la superficie de las nanopartículas con modificadores compatibles con la matriz polimérica. La modificación superficial de los nanorrefuerzos tiene un doble objetivo, por un lado es conseguir mejorar, o por lo menos controlar, las interacciones con la matriz y por otro lado obtener una dispersión de mejor calidad y contribuir a facilitar esta etapa. Por esto, es importante conocer la química superficial de los nanorrefuerzos debido a que va a ser determinante a la hora de elegir y elaborar una posible modificación superficial.

Es primordial saber cuántos sitios reactivos hay en la superficie, de que naturaleza son, como están repartidos, su accesibilidad y su reactividad. Estas características dependen de la vía de

síntesis y de la naturaleza de los nanorrefuerzos. Esta etapa de modificación superficial se realiza generalmente en disolución por lo que es necesario dispersar previamente los nanorrefuerzos correctamente en un disolvente adecuado, sobre todo, si después de su síntesis los nanorrefuerzos se presentan en forma de polvo.

Las numerosas modificaciones superficiales posibles se pueden dividir esencialmente en modificaciones físicas o químicas, siendo este último grupo el que representa la categoría más amplia. En ambos casos el desafío es mantener la estabilización de la suspensión coloidal para evitar un efecto de agregación durante y después del tratamiento superficial. La obtención de una dispersión estable depende del compromiso de que las energías de interacción y repulsión presentes en el medio, que son: las fuerzas de interacciones que existen entre los nanorrefuerzos, principalmente interacciones de Van der Waals, la doble capa eléctrica, interacciones estérica, fuerzas de solvatación, enlaces de hidrógeno presentes. Obviamente el grado de recubrimiento que se consigue, o el que está permitido obtener sin desestabilizar la fase en solución, también afecta a la calidad de dispersión.

La modificación superficial de las nanopartículas debe realizarse a partir de una suspensión coloidal estable y si es posible sin la presencia de agregados. Además, a lo largo del tratamiento superficial hace falta mantener la calidad inicial de la suspensión. Aunque este requisito sea exitoso puede ocurrir que la calidad de dispersión no vuelva a ser alcanzada, debido a que en la mayoría de los casos hace falta realizar una etapa de lavado-secado después de la cual es necesario volver a dispersar las partículas. La nueva dispersión puede tener peor calidad a pesar de la modificación superficial, debido a un fenómeno de agregación que proviene de los grupos que no hayan reaccionado con el agente modificante, o un grado de recubrimiento bajo. Un tratamiento superficial debe entonces garantizar una cierta reversibilidad en la calidad de la dispersión y es de vital importancia caracterizar la densidad de injerto presente en la superficie de los nanorrefuerzos para poder además intentar anticipar las futuras propiedades de la interfase. ^[52]

2.9.1. Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos se apoyan principalmente en las fuerzas de interacción entre las partículas, el medio dispersante y el agente modificante. Se basan esencialmente en la utilización

de surfactantes, que pueden ser poliméricos para generar emulsiones o encapsulación. El principio reside en que una parte de la molécula tratante posee uno o varios grupos polares, que van a ser los puntos de anclaje en la superficie del refuerzo, y el resto de la molécula, que tenga una afinidad más desarrollada por el medio dispersante, normalmente de naturaleza hidrofóbica. Así los grupos de anclaje van a ser absorbidos sobre la superficie mediante fuerzas de solvatación. Por su naturaleza, estos tipos de tratamiento superficiales son generalmente integrados en procesos de fabricación in-situ porque pueden ser desadsorbidos fácilmente durante una posible etapa de lavado o separación. ^[52]

2.9.2. Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos corresponden a la creación de un enlace covalente entre las nanopartículas y las moléculas tratantes, y suelen introducirse como una etapa en los procesos de fabricación ex-situ o in-situ. Entre estos tratamientos superficiales químicos, el uso de agentes de acoplamiento es el más popular y fácil de emplear. Existen una gran variedad de estos tipos de modificadores superficiales como es la familia de los organosilanos. Estos presentan la ventaja de anclarse covalentemente con la superficie de la partícula inorgánica mediante un proceso de hidrólisis-condensación entre los grupos alcóxidos de los organosilanos y los grupos hidroxilos de la superficie del nanorrefuerzo. La ventaja es que muchos silanos están disponibles comercialmente y son bifuncionales, es decir poseen en cadena orgánica con un grupo reactivo capaz de reaccionar de forma covalente con la matriz y proporcionar así una fuerte adhesión entre ambas fases o, por defecto, una gran afinidad con la matriz polimérica. ^[52]

2.10. Preparación de materiales nanocompuestos

Las propiedades del material nanocompuesto van a depender no solo de la naturaleza y propiedades de los materiales de partida, sino también de la forma en la que se mezclan. El proceso de fabricación del material nanocompuesto es de vital importancia ya que de él va a depender el estado de dispersión de la nanofase en el material y por tanto la repartición de la zona interfacial en el seno del material, su morfología y su regularidad.

Los modos de preparación de los materiales compuestos se dividen esencialmente en dos grandes familias, la fabricación ex-situ y la fabricación in-situ. ^[52]

2.10.1. Procesos ex-situ

Los procesos ex-situ consisten en mezclar las nanopartículas, que han sido previamente sintetizadas durante una etapa independiente, con los monómeros del polímero o bien con los precursores de una resina termoestable por medios mecánicos esencialmente, antes de proceder a la polimerización de los monómeros, o curado de la resina. Los medios mecánicos de mezcla van a depender especialmente de la viscosidad, de la temperatura de procesado permitida y de si se trabaja en vía seca o en vía húmeda mediante el uso de un disolvente orgánico. Los métodos mecánicos más aplicados son:

- a) Calandrado, se aplica un alto esfuerzo de cizalla y que se utiliza sobre todo con monómeros líquidos, oligómeros o matrices termoestables.
- b) Extrusión, existen varios tipos pero siempre se aplica un alto esfuerzo de cizalla y se emplea sobre todo para mezclar los nanorrefuerzos con una matriz termoplástica.
- c) Mezclado de alta velocidad, proporciona también un alto cizallamiento con una velocidad controlada. Se utiliza con o sin disolventes al ser bastante versátil.
- d) Molienda de alta energía, se emplea previamente para desagregar los nanorrefuerzos cuando están en polvo, ejerciendo altas presiones. También se pueden añadir disolventes y monómeros.
- e) Ultrasonido, es una técnica muy común sobre todo para dispersar los nanorrefuerzos en una fase líquida e intentar generar una suspensión coloidal.

Es común combinar estos diferentes métodos pero siempre hay que encontrar las condiciones óptimas para obtener el mejor resultado, prestando atención a no degradar el material o contaminarlo. ^[52]

2.10.2. Procesos in-situ

Los procesos in-situ suelen tener un aspecto químico más elaborado que los métodos precedentes y se distinguen la polimerización in-situ y la generación de las nanopartículas in-situ. En el primer caso, los nanorrefuerzos son dispersados en los monómeros o en una solución conteniéndolos y se procede a continuación a la polimerización controlada del monómero según las técnicas estándares; como la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), polimerización mediada por nitróxidos (NMP) obteniéndose un material nanocompuesto después de etapas de lavado. En el segundo proceso in-situ mencionado, se sintetiza las nanopartículas en la presencia del polímero o del precursor del polímero. Es decir que la generación de las nanopartículas se realiza en el mismo reactor químico que la polimerización y estas dos etapas pueden ser sucesivas o simultaneas mediante la formación de microemulsiones o de procesos sol-gel. [52]

3. Metodología

3.1. Materiales y reactivos

Para la síntesis de las nanopartículas de óxido de grafeno se emplearon diferentes reactivos, los cuales se describen a continuación.

El precursor del óxido de grafeno es el grafito el cual es un alótropo del carbono, se utilizó grafito de la marca Sigma-Aldrich (número de producto 282863), peso molecular de 12.01 g/mol, en forma de polvo color gris oscuro a negro y con tamaño de partícula menor a 20 μm . Este se obtiene mediante el calentamiento a altas temperaturas en atmósfera inerte de un precursor de carbono. Además es utilizado en la síntesis de una sola capa de hojuelas de grafeno. ^[53]

Como agentes oxidantes del grafito, se utilizaron el ácido sulfúrico y permanganato de potasio.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) pertenece a la marca Fermont (número de producto 01605), peso molecular 98.08 g/mol con una pureza de 98-99% y densidad de 1.84 g/ml, se deben cumplir con las medidas de seguridad al utilizar este reactivo puesto que presenta peligrosidad severa a la salud y al contacto. ^[54]

El permanganato de potasio (KMnO_4) grado A.C.S. pertenece a la marca Fermont (número de producto 55841), peso molecular 158.03 g/mol con apariencia de pequeños cristales color púrpura oscuro. No es combustible pero como se mencionó anteriormente es un oxidante fuerte y su calor de reacción con agentes reductores o combustibles provoca ignición. Se debe tener cuidado en su manejo puesto que es corrosivo y causa quemaduras por contacto. ^[54]

Como agente reductor de iones residuales en la reacción se utilizó peróxido de hidrogeno y agua desionizada.

El peróxido de hidrogeno (H_2O_2) de la marca Fermont (número de producto 56001), fue utilizado al 30% purificado, peso molecular de 34.01 g/mol, se debe tener cuidado pues existe peligro al contacto. ^[54]

Para la funcionalización de las nanopartículas se utilizó el agente silano denominado (3-Glicidiloxipropil)trimetoxi,silano de la marca Sigma-Aldrich (número de producto 440167), peso molecular 236.34 g/mol con una pureza mayor a 98%, densidad de 1.07 g/ml y punto de inflamabilidad de 122 $^{\circ}\text{C}$, cuya estructura se muestra en la Figura 3.1. ^[55]

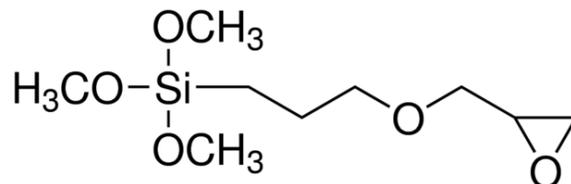
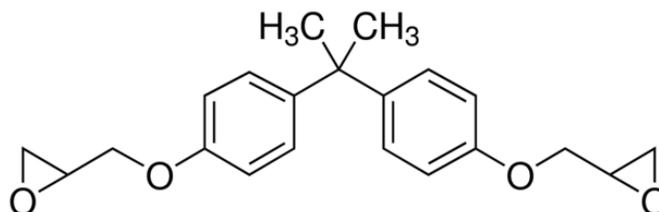


Figura 3.1. Estructura del agente silano. ^[55]

En cuanto a la matriz del material compuesto se utilizó como resina epóxica el Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) de la marca Sigma-Aldrich (número de producto D3415), peso molecular 340.41 g/mol, peso equivalente epóxico de 172-176 g/eq, densidad de 1.16 g/ml y viscosidad



Brookfield a 25 °C de 4000-6000 cps, su estructura se representa en la Figura 3.2. ^[56]

Figura 3.2. Estructura de la resina epóxica DGEBA. ^[56]

El agente de curado utilizado fue la Jeffamine® T-403 de la marca Huntsman, el cual es una Poliéteramina de peso molecular 440 g/mol, los grupos amino están localizados en átomos de carbono secundarios al final de las cadenas alifáticas del Poliéter, peso equivalente amina 81 g/eq, densidad 0.978 g/ml y viscosidad a 25 °C de 72 cSt y punto de inflamabilidad de 196 °C, su estructura se representa en la Figura 3.3. ^[57]

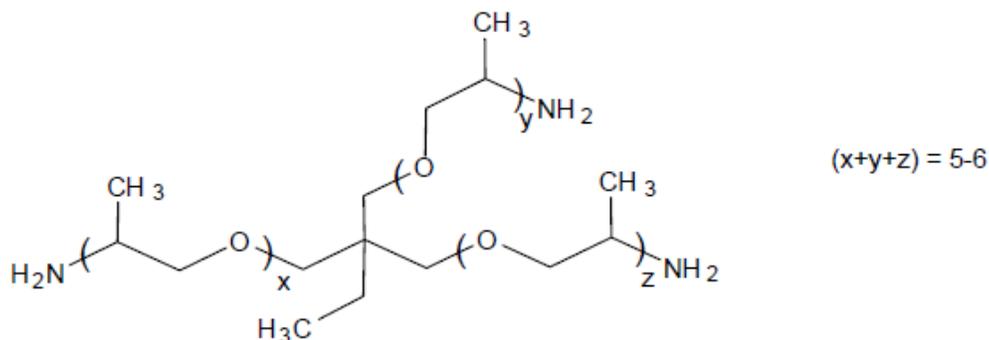


Figura 3.3. Estructura del agente de curado Jeffamine® T-403. ^[57]

3.2. Equipos

El presente proyecto fue realizado en diferentes instalaciones las cuales se mencionan a continuación: el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (ITCM Campus 3), Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (UANL), Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y la Escuela Politécnica de Montreal (École Polytechnique de Montréal, EPM).

Los equipos utilizados en las diversas instalaciones se presentan en el siguiente listado:

- Equipo de vidrio para reacción y síntesis (ITCM Campus 3).
- Cámara de extracción de gases (ITCM Campus 3).
- Agitadores magnéticos (ITCM Campus 3, UANL y EPM).
- Centrífuga (ITCM Campus 3).
- Hornos con vacío (ITCM Campus 3).
- Baños de ultrasonido (ITCM Campus 3, UANL y EPM).
- Caja de guantes (EPM).
- Microfluidizador (EPM).
- Moldes de silicón (EPM).
- Horno programable (EPM).
- Espectrofotómetro de infrarrojo (CIQA).
- Espectrofotómetro de Raman (CIQA).
- Difractómetro de rayos X (EPM).
- Reómetros (UANL y EPM).
- Calorímetro diferencial de barrido modulado (EPM).
- Microscopio óptico (EPM).
- Microscopio electrónico de barrido (EPM).

3.3. Diseño de experimentos

Se analizó el efecto de diferentes procesos de preparación de tipo ex-situ entre las nanopartículas y la resina epóxica, donde se variaron los siguientes métodos de mezclado:

- Mezclado con agitador magnético (MM).
- Sonicación (SON).
- Mezclado de alta tasa de corte (HSM).

En los métodos de mezclado se analizaron diferentes tiempos, así como configuraciones a fin de obtener los resultados óptimos.

Además se estudió el efecto de la modificación superficial de las nanopartículas de óxido de grafeno mediante un tratamiento químico con un agente silano. Tanto las nanopartículas sin y con modificación superficial se utilizaron en una relación de 0.2% p-p en relación de la matriz de Resina epóxica y agente de curado, esto debido a los resultados obtenidos por Zheng Li y colaboradores ^[58], donde se observó para esta relación un incremento considerable en las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos.

En la Tabla 3.1 se presenta el diseño de experimentos utilizado para determinar los tiempos y configuraciones óptimas de los métodos de mezclado utilizando el agente de curado (AC) y óxido de grafeno (GO), donde el mezclado de alta tasa de corte se presenta con 3 tipos diferentes de configuraciones.

Tabla 3.1. Mezclas de óxido de grafeno y agente de curado variando métodos de mezclado.

Muestra	MM	SON	HSM	Tiempo/Configuración
AC-GO-01	✓			15 min
AC-GO-02	✓			60 min
AC-GO-03	✓			120 min
AC-GO-04		✓		30 min
AC-GO-05		✓		60 min
AC-GO-06		✓		90 min
AC-GO-07		✓		120 min
AC-GO-08			✓	HSM 1

AC-GO-09	✓	HSM 2
AC-GO-10	✓	HSM 3

En la Tabla 3.2 se presentan las referencias para el agente de curado (AC) con los diferentes tiempos y configuraciones obtenidas.

Tabla 3.2. Referencias del comportamiento para el agente de curado.

Muestra	MM	SON	HSM	Tiempo/Configuración
AC-11				
AC-12	✓			60 min
AC-13		✓		90 min
AC-14			✓	HSM 1
AC-15			✓	HSM 2
AC-16			✓	HSM 3

En la Tabla 3.3 se presentan las referencias para el agente de curado (AC) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO) con los diferentes tiempos y configuraciones obtenidas.

Tabla 3.3. Mezclas de óxido de grafeno funcionalizado y agente de curado.

Muestra	MM	SON	HSM	Tiempo/Configuración
AC-FGO-17	✓			60 min
AC-FGO-18		✓		90 min
AC-FGO-19			✓	HSM 1
AC-FGO-20			✓	HSM 2
AC-FGO-21			✓	HSM 3

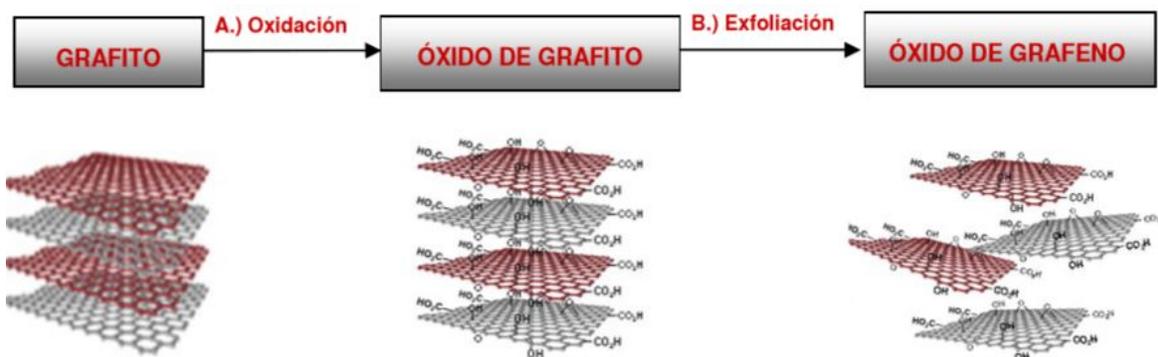
3.4. Procedimiento

En forma general la obtención del material nanocompuesto se divide en las siguientes etapas:

- Síntesis del óxido de grafeno.
- Síntesis del óxido de grafeno funcionalizado.
- Preparación de las mezclas entre nanopartículas y agente de curado.
- Preparación del material nanocompuesto.

3.5. Síntesis del óxido de grafeno

Se llevó a cabo partiendo de grafito, el cual se sometió a oxidación con agentes químicos en medio ácido para obtener así óxido de grafito, que posteriormente se realizó un proceso de



exfoliación, esta parte de la síntesis se representa en la Figura 3.4.

Figura 3.4. Esquema de la preparación del óxido de grafeno.

3.5.1. Oxidación del grafito

El grafito se oxida mediante el método Hummers modificado ^[59]. Este método se describe a continuación:

Se añadieron 5 g de grafito a 130 ml de ácido sulfúrico concentrado previamente enfriado a 0 °C, se procedió a agitación, se esperó un periodo de 30 min para añadir 15 g de permanganato de potasio gradualmente mientras se refrigera el matraz con un baño de hielo y se mantiene una agitación constante en la mezcla, con la precaución de que la temperatura no sobrepase los 20 °C durante un periodo de 2 h.

Después de este periodo prosigue una segunda etapa de reacción donde la adición se mantiene la mezcla en torno a los 35 °C durante 2 h.

Transcurrido este tiempo se añade con precaución 230 ml de agua desionizada para diluir la mezcla de reacción y se aumenta la temperatura a 95 °C, alcanzada esta temperatura se mantuvo por 15 min.

Después se añadieron 400 ml de agua desionizada junto con 25 ml de una disolución peróxido de hidrógeno, para reducir el exceso de permanganato de potasio.

Se realizaron lavados con agua desionizada utilizando una centrifuga Centurion Scientific K3 Series a 8000 rpm durante 10 min para eliminar cualquier traza de cationes u óxidos metálicos, hasta que la solución alcanzo pH neutro. El producto obtenido (óxido de grafito) es secado al vacío.

3.5.2. Exfoliación del óxido de grafito

Alícuotas del óxido de grafito se dispersaron en agua desionizada en una concentración de 1 mg/1ml mediante un baño de ultrasonido CREST ULTRASONICS (35 kHz) durante 3 h, tal como se muestra en la Figura 3.5. Finalmente las soluciones se secaron al vacío y se obtuvo

de
grafen
o.

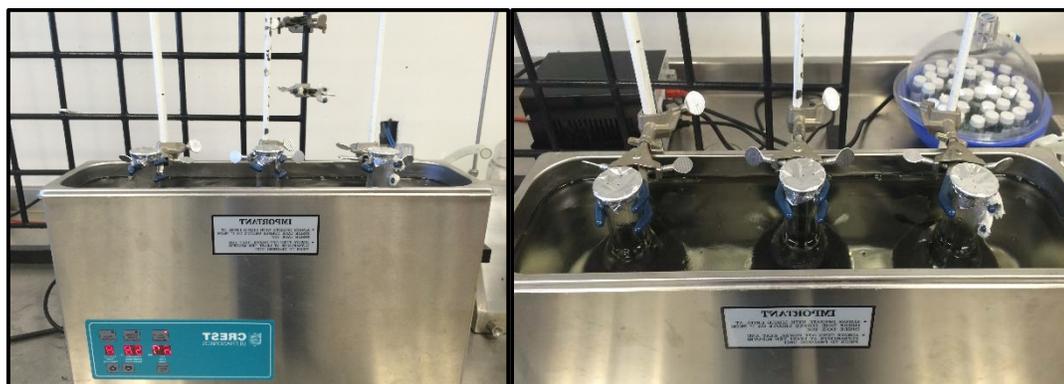


Figura 3.5. Proceso de exfoliación del óxido de grafito.

3.6. Síntesis del óxido de grafeno funcionalizado

Se dispersaron 2.6 g del agente silano (3-glicidoxipropiltrimetoxi,silano) en 500 ml de una mezcla de agua y etanol (25:75 volumen). Se incorporaron cerca de 200 mg de óxido de grafeno a la mezcla previamente mencionada, se procedió a incorporar en un baño con ultrasonificación durante 1 h.

Posteriormente el sistema se lleva a reacción calentando a 70 °C y manteniendo en reflujo durante 4 h, el sistema se ilustra en la Figura 3.6.



Figura 3.6. Proceso de funcionalización del óxido de grafeno.

Se procede a centrifugar la solución para recolectar el producto sólido, se realizaron 3 lavados usando la misma mezcla de etanol y agua para remover los agentes de acoplamiento residuales.

El producto se secó en un horno al vacío durante 24 horas. El óxido de grafeno funcionalizado obtenido se guardó en una solución de acetona.

3.7. Preparación de las mezclas

Tanto las nanopartículas de óxido de grafeno (GO) como las de óxido de grafeno funcionalizado (FGO), se dispersaron primeramente en el agente de curado. Para realizar mezclas de 0.2% porcentaje en peso (p/p) con la matriz, se procedió a utilizar la Ec. 2.1 para encontrar la relación de la mezcla entre la resina epóxica y el agente de curado utilizados:

$$\text{Partes de amina por partes de epóxico} = \frac{\text{Peso equivalente amina}}{\text{Peso equivalente epóxico}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$\text{Partes de amina por partes de epoxico} = \frac{81}{174.25} \times 100 = 46.48$$

Esta relación indica que por cada 100 g de resina epóxica a utilizar se deben incorporar 46.48 g de agente de curado, por lo que la matriz constara de una masa total de 146.48 g, de donde se obtiene 0.2% p/p para la adición de las nanopartículas respectivas.

3.7.1. Preparación por agitación magnética

Se procedió a pesar 0.1235 g de nanopartículas para posteriormente adicionarse a un matraz que contenía 20 ml del agente de curado y colocarlo en agitación magnética utilizando una parrilla Fisher Scientific Isotemp a 1200 rpm a temperatura ambiente. Este proceso se realizó repetidas veces para cumplir con el diseño de experimentos marcado previamente. En la Figura 3.7 se muestra el proceso del mezclado por agitación magnética.



Figura 3.7. Mezclado por agitación magnética de las nanopartículas con al agente de curado.

3.7.2. Preparación por sonicación

Se procedió a pesar 0.1235 g de nanopartículas para posteriormente adicionarse a un matraz que contenía 20 ml del agente de curado y colocarlo en un baño de ultrasonido Elmasonic TI-H5 a 35 kHz manteniendo control de la temperatura para preservar la del ambiente. Este proceso se realizó repetidas veces para cumplir con el diseño de experimentos marcado previamente. En la Figura 3.8 se muestra el proceso del mezclado por ultrasonido.



Figura 3.8. Mezclado por ultrasonido de las nanopartículas con al agente de curado.

3.7.3. Preparación por mezclado de alta tasa de corte

Se procedió a pesar 0.494 g de nanopartículas para posteriormente adicionarse a un matraz que contenía 80 ml del agente de curado y colocarlo en un baño de ultrasonido Elmasonic TI-H5 a 35 kHz manteniendo control de la temperatura para preservar la del ambiente durante 15 min. Posterior a esto se utilizó un Microfluidizador Fluidics Type 11, en el cual se utilizaron 2 cilindros de interacción de diferente diámetro interior (200 μm y 87 μm), para generar diferentes configuraciones a fin de dispersar apropiadamente las nanopartículas. Las configuraciones mencionadas en el diseño de experimentos previo se describen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Configuraciones utilizadas de los cilindros de intercambio.

Configuraciones	Descripción
HSM 1	5 pasos por 200 μm
HSM 2	1 paso por 87 μm
HSM 3	5 pasos por 87 μm

El Microfluidizador consiste en un depósito de entrada en donde se vierte la mezcla previa, posteriormente una bomba de alta presión empuja el fluido a través de dos cámaras de interacción, para posteriormente ser recolectado por una salida, su descripción grafica se encuentra en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Componentes del Microfluidizador Fluidics Type 11.

3.8. Preparación de los materiales nanocompuestos

Una vez realizado el proceso de preparación de las mezclas entre nanopartículas y agente de curado se procede a incorporar la resina epóxica, en donde se conoce que la mezcla previa contiene un 0.6% p/p de nanopartículas. Se procede a pesar la mezcla entre nanopartículas y agente de curado, para restar el peso de las nanopartículas con el fin de poder cumplir con la relación estequiométrica entre la resina epóxica y el agente de curado.

Una vez encontrada la relación adecuada se agrega la resina epóxica y se mezcla mecánicamente durante 5 min. Posteriormente se introduce la mezcla en un baño de ultrasonido durante 5 min esto con la finalidad de eliminar burbujas producidas por el mezclado mecánico. Finalmente se agrega la mezcla en moldes de silicón (previamente preparados con un agente desmoldante) para proceder a realizar el curado de la resina epóxica.

Los moldes se introducen en un horno programable Pyradia en donde se realizó un curado de dos etapas, la primera a 80 °C durante 2 h y la segunda a 125 °C por 3 h.

3.9. Técnicas de caracterización

A continuación se indican las técnicas de caracterización efectuadas durante el desarrollo del material nanocompuesto, iniciando con la caracterización del óxido de grafeno sintetizado, posteriormente las nanopartículas funcionalizadas, a fin de conocer la efectividad del proceso de modificación superficial efectuado, y se finaliza con las realizadas durante el desarrollo del material nanocompuesto.

En cuanto al óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado se caracterizaron mediante: Espectroscopia de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia

Raman (Raman) y Difracción de rayo X (DRX). Mediante FTIR se determinan los posibles grupos funcionales presentes en las nanopartículas, asegurando un correcto proceso de oxidación y funcionalización respectivamente. Raman es una técnica utilizada para determinar la calidad de las nanopartículas de óxido de grafeno e identificar si estas se ven afectadas por el proceso de funcionalización efectuado. Con DRX se representa la intercalación de las láminas de óxido de grafeno y esto indica la efectividad del proceso de exfoliación en el óxido de grafito, además se ve el efecto de la funcionalización en la estructura cristalina del material.

Para el desarrollo del material compuesto se efectuaron análisis de: Reología, Microscopia óptica, Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC). Los análisis de Reología se realizaron para estudiar el comportamiento de las mezclas entre el agente de curado y las nanopartículas, con motivo de encontrar un proceso de preparación adecuado. Después del proceso de curado se utilizaron Microscopia óptica y SEM en donde se logró observar la morfología del material, representando la dispersión de las partículas. Finalmente se utilizó MDSC para indicar un posible efecto catalítico influenciado por las nanopartículas utilizadas en la resina epóxica, además se encontró la Temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes materiales nanocompuestos.

3.9.1. Espectrometría de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier

Esta técnica se utilizó para identificar la presencia de grupos funcionales característicos del óxido de grafeno, también para realizar el seguimiento de la funcionalización de las nanopartículas donde se reconocieron las señales para distinguir cambios en las intensidades relativas y aparición de picos indicando un desempeño correcto del agente silano. El espectrofotómetro utilizado fue Perkin Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras se colocaron en polvo, para esto se utilizó un dispositivo de Reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante, se utilizaron longitudes de onda de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y se realizaron un total de 100 escaneos.

3.9.2. Espectroscopia Raman

Se ha encontrado que la espectroscopia Raman es útil para este tipo de nanomateriales puesto que presentan dos señales características, reconocidas como banda de las deformaciones (D), debido al proceso de oxidación realizado y la banda del dominio grafitico (G), por ser nanomateriales con este origen. La relación de intensidad de estas bandas representa una idea del grado de distorsión en los enlaces y con esto se define la calidad lograda en la síntesis. Para esta técnica se utilizó el microscopio confocal Horiba, modelo Xplora, utilizando un láser de 532 nm. Las condiciones de trabajo del espectrofotómetro Raman son: tiempo de exposición de 10 segundos, con objetivo de 50x con un rango de 100 a 4000 cm^{-1} , se utilizaron muestras en polvo.

3.9.3. Difracción de rayos X

Para identificar el grado de exfoliación de las láminas de óxido de grafeno y oxido de grafeno funcionalizado se utilizó un Difractómetro marca X'pert empleando el método Theta-2theta con eje de exploración Gonio. Los análisis fueron utilizando una corriente de filamento de 40 mA y un voltaje de 50 kV. Además se utilizó una longitud de onda para la radiación de 0.154 nm. Se realizó un barrido de 5-40° utilizando una velocidad de barrido de 0.02°/s. Al presentarse las muestras en forma de polvo se utilizó un porta muestras para realizar los análisis de 15 mm y se utilizaron mascararas de 1 mm. Además se aplicó la ecuación de Scherrer para calcular la altura promedio y diámetro promedio de cristal, utilizando un índice de $K=0.9$ en el índice de reflexión (002) y de $K=1.84$ en el índice de reflexión (110).

3.9.4. Reología

Con el fin de estudiar el mezclas realizadas entre el agente utilizó un reómetro Anton Paar de herramienta útil para determinar oposición al flujo presentada en



comportamiento reológico de las de curado y las nanopartículas, se la serie Physica MCR 501 el grado de dispersión según la los análisis. Debido a la baja

viscosidad mostrada por las mezclas se utilizó una geometría cilindros concéntricos con un diámetro 27 mm como la que se presenta en la Figura 3.10, esto debido a las ventajas que ofrece utilizar esta geometría con respecto a platos paralelos o cono y plato, debido a que se logra eliminar el ruido en las señales provocado por el alto desplazamiento del fluido en la zona de la medición.

Figura 3.10. Reómetro equipado con geometría de cilindros concéntricos.

Los análisis reológicos se realizaron en modo rotacional, haciendo un barrido de tasa de corte donde se utilizó el rango de $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ debido a que en esta zona estas mezclas presentan una región viscoelástica lineal útil para realizar la comparación del comportamiento entre las diferentes mezclas analizadas, la medición fue realizada a una temperatura constante de $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.9.5. Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptica para observar la morfología de los materiales nanocompuestos y comparar con los resultados obtenidos en las diferentes técnicas empleadas, teniendo una idea general de la dispersión de las nanopartículas, se empleó un microscopio óptico de la marca VHX Keyence modelo VH-2250R, para la toma de imágenes se utilizó luz transmitida y magnificaciones de 250x a 2500x.

Se colocaron las diferentes muestras en estado sólido posterior al proceso de curado, en forma de discos de 25 mm.

3.9.6. Microscopía electrónica de barrido

Además de la microscopía óptica se utilizó la microscopía electrónica de barrido con el fin de lograr obtener imágenes que permitieran estudiar correctamente la morfología y la dispersión en forma precisa de las nanopartículas en los diferentes materiales. Para esta técnica fue requerido un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600TFE, equipado con un rayo de efecto de campo, para la toma de imágenes se utilizó el método de detección de electrones secundarios o SEI (Secondary Electron Imaging) un voltaje de 5.0 kV y magnificaciones de 50,000x a 150,000x los objetivos fueron fijados a 3.5 mm y 3.4 mm respectivamente. Además se utilizó en modo de espectrometría dispersiva de energía o EDS (Energy Dispersive Spectrometry), para el mapeo elemental y cuantificación de la composición química seleccionada una fase.

Se utilizaron muestras solidas posterior al proceso de curado, de geometría cilíndrica de 31.75 mm de diámetro, para ser utilizadas se realizó un proceso de pulido de la superficie utilizando lijas de diferente tamaño decreciendo de 9 μm , después 1 μm y finalmente 0.05 μm , en este proceso se utilizó una solución de alúmina para realizar el pulido, finalmente la muestra se colocó en un dispositivo de ionización y vacío, para realizar un recubrimiento con carbono.

3.9.7. Calorimetría de barrido diferencial modulado

Esta técnica de caracterización se utilizó debido a la capacidad de estudiar el proceso de curado presente en los polímeros termofijos, para este tipo de análisis se empleó un calorímetro de barrido diferencial de la marca TA Instruments modelo Q2000 equipado con el modo modulado, la diferencia principal con el modo estándar que es el comúnmente presentado, es que posee la capacidad de separar la señal del flujo total de calor en una señal de flujo de calor reversible y otra de flujo de calor no reversible, las cuales representan un cambio en la capacidad calorífica del material debido a transiciones termodinámicas y fenómenos cinéticos asociados al proceso de curado respectivamente.

Se realizaron dos tipos de análisis el primero fue con motivo de encontrar las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los materiales utilizando la señal de flujo de calor reversible, esto para conocer la influencia de las nanopartículas en esta propiedad. Esto se realizó aplicando el

siguiente procedimiento: Primeramente se procedió a realizar el proceso de curado establecido el cual consiste de dos etapas de calentamiento la primera a 80 °C por 2 h y la segunda a 125 °C por 3 h., después de este proceso se aplicó una rampa de calentamiento de 3 °C/min con un rango de temperatura de 25 a 250 °C, para esta rampa se utilizó un periodo de 60 s y se aplicó una amplitud de +/-0.477 °C.

El segundo tipo de análisis se realizó para estudiar el efecto de las nanopartículas en el cambio entalpía de reacción (ΔH) durante el proceso de entrecruzamiento entre la resina epóxica y el agente de curado, para esto se utilizó la señal de flujo de calor no reversible. Esto se realizó aplicando el siguiente procedimiento: Se realizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min con un rango de temperatura de 0 a 250 °C, para esta rampa se aplicó un periodo de 60 s y se utilizó una amplitud de +/- 1.592 °C.

Para realizar estos análisis se colocaron muestras de 10-13 mg en estado líquido posterior a la adición de la resina epóxica, para esto se utilizaron contenedores herméticos de aluminio, utilizando una prensa Tzero de la marca TA Instruments para su sellado.

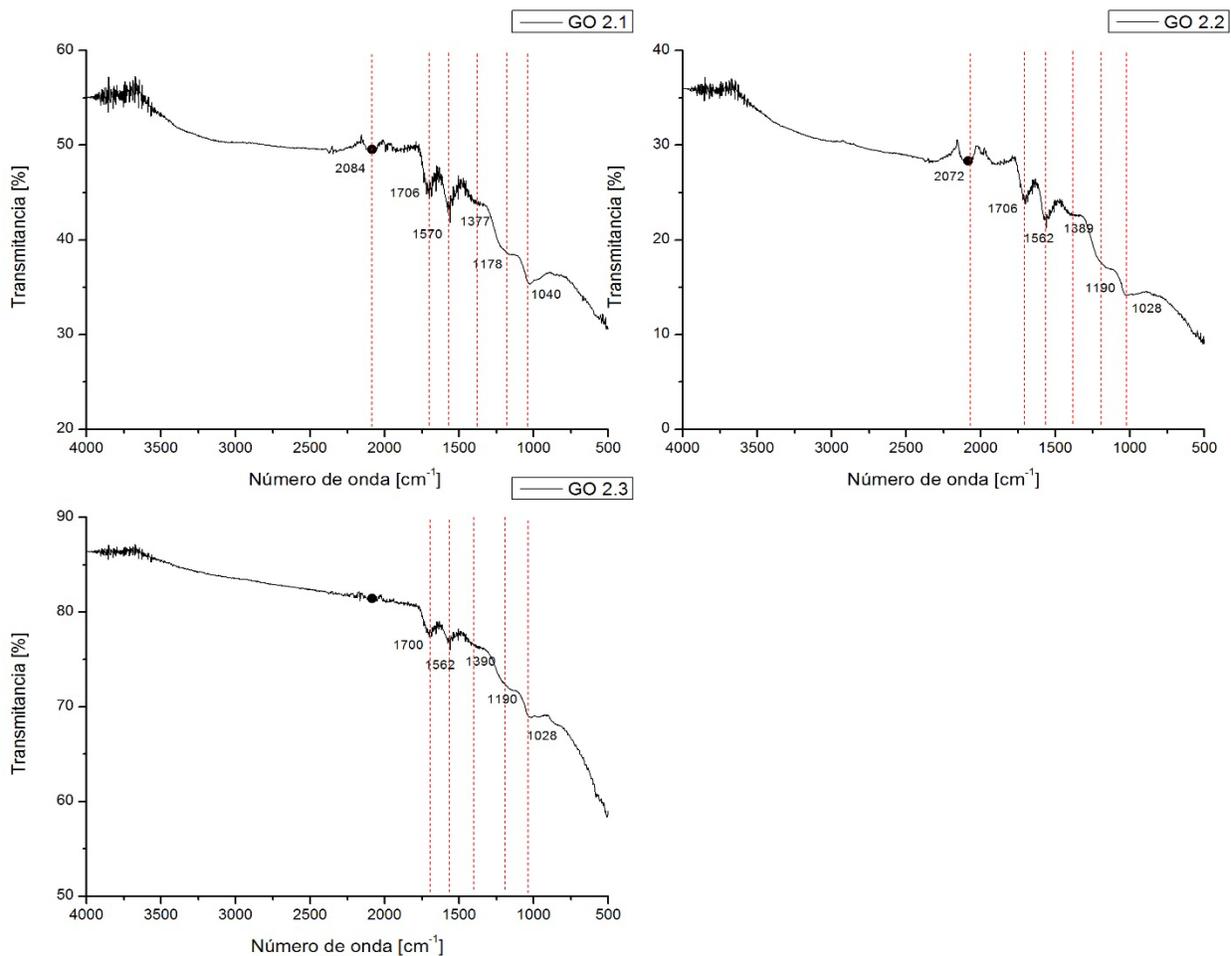
4. Resultados y discusión

4.1. Resultados de la síntesis de las nanopartículas

4.1.1. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier

El proceso de oxidación realizado al grafito se realiza de manera aleatoria, por lo cual existen diferentes estructuras propuestas para el óxido de grafeno dentro de las que destacan las de Hoffman, Scholz-Boehm, Ruess, Nakajima-Matsuo y Lerf-Klinowski ^[33-40], estas dependen del modo de síntesis del óxido de grafito el cual se realiza a diferentes niveles de oxidación.

Con fines de confirmar el grado de oxidación y los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno (GO), se realizó espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en los 3 lotes sintetizados de este nanomaterial a fin de descartar resultados adversos con diferentes grados de oxidación por la aleatoriedad del proceso, los resultados de estos análisis son



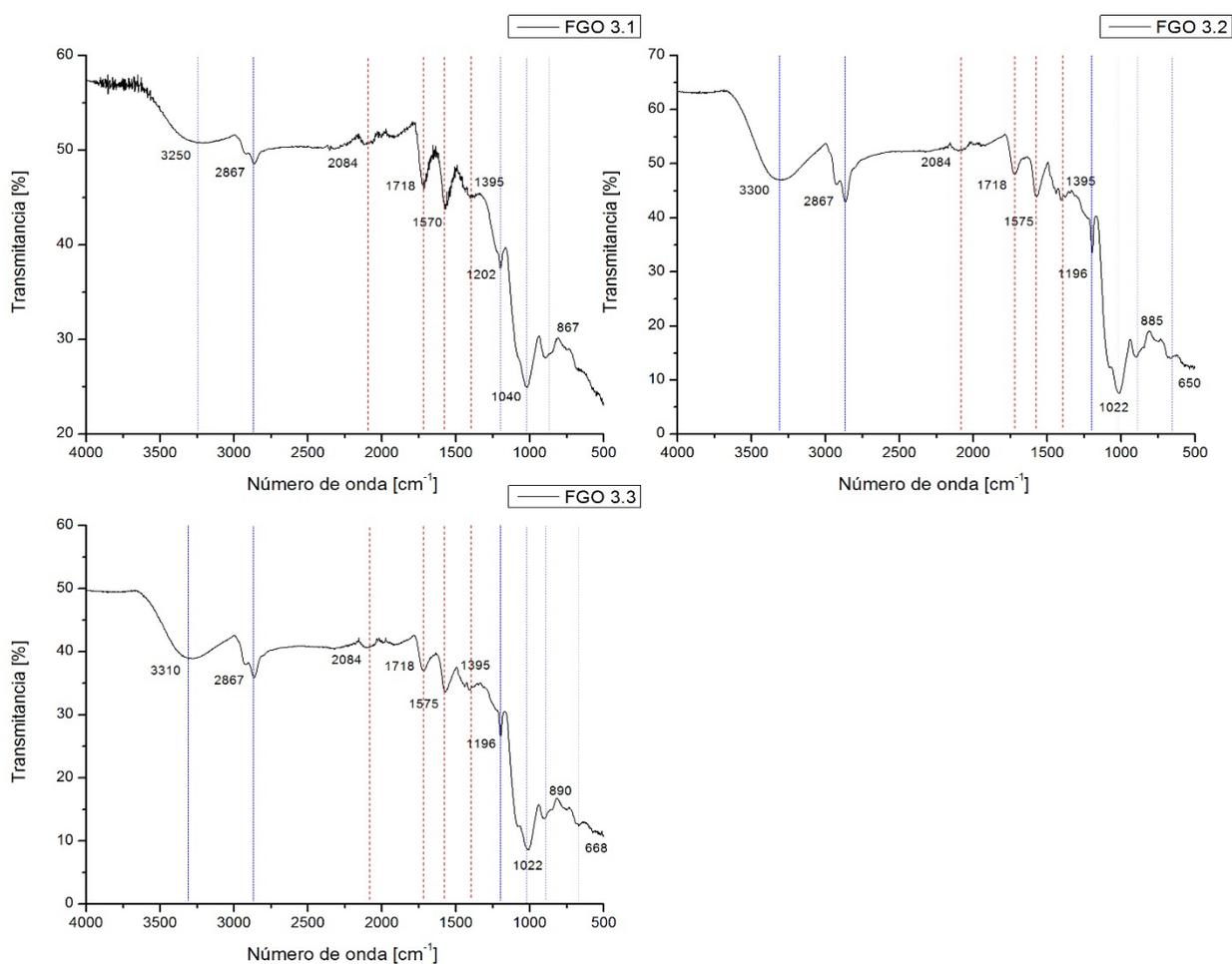
mostrado en la Figura 4.1.

Fig. 4.1. Espectros FTIR de los 3 lotes realizados de óxido de grafeno.

En el espectro para el óxido de grafeno se aprecian las mismas señales para los 3 lotes realizados, a continuación se identificaron las señales asociando al tipo de enlace que pertenecen: En los 2084 cm^{-1} se representa un estiramiento triple enlace C-C, en los 1706 cm^{-1} se identifica un estiramiento C=O, en los 1570 cm^{-1} se observa un estiramiento C=O, en los 1377 cm^{-1} se aprecia un estiramiento C-OH, en los 1178 cm^{-1} se representa un estiramiento C-C(O)-C y finalmente en los 1040 cm^{-1} se identifica un estiramiento C-O-C, lo anterior de acuerdo a Zheng Li y

colaboradores [58,60]. Con estos resultados se aprecian grupos característicos de la estructura del tipo Hoffman aunque existen indicios de grupos hidroxilo los cuales no aparecen en la estructura propuesta, pudiéndose tratar de humedad residual.

Esta técnica de caracterización además fue utilizada para identificar los grupos funcionales presentes posterior al proceso de funcionalización de las nanopartículas a óxido de grafeno funcionalizado (FGO), de la misma manera se analizó por FTIR los 3 lotes sintetizados de este



nanomaterial, lo anterior se muestra en la Figura 4.2.

Fig. 4.2. Espectros FTIR de los 3 lotes realizados de óxido de grafeno funcionalizado.

Además de los grupos funcionales identificados en el espectro del óxido de grafeno, se aprecia la aparición y en ocasiones cambio de las siguientes señales asociado al tipo de enlace al que pertenecen: En los 3250 cm⁻¹ se representa un estiramiento O-H, en los 2867 cm⁻¹ se identifica un estiramiento C-H, en los 1202 cm⁻¹ se observa un estiramiento C-C(O)-C, en los 1040 cm⁻¹ se

aprecia un estiramiento C-O-C y finalmente en los 867 cm^{-1} se identifica un estiramiento Si-O, lo anterior de acuerdo a Paola Afanador y colaboradores ^[61]. Con estos resultados se observa y ratifica la presencia del agente que se utilizó para funcionalizar la superficie de la nanopartícula, el cual fue de tipo silano y contiene los grupos previamente identificados.

En la Figura 4.3 se aprecian los espectros comparativos entre el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO).

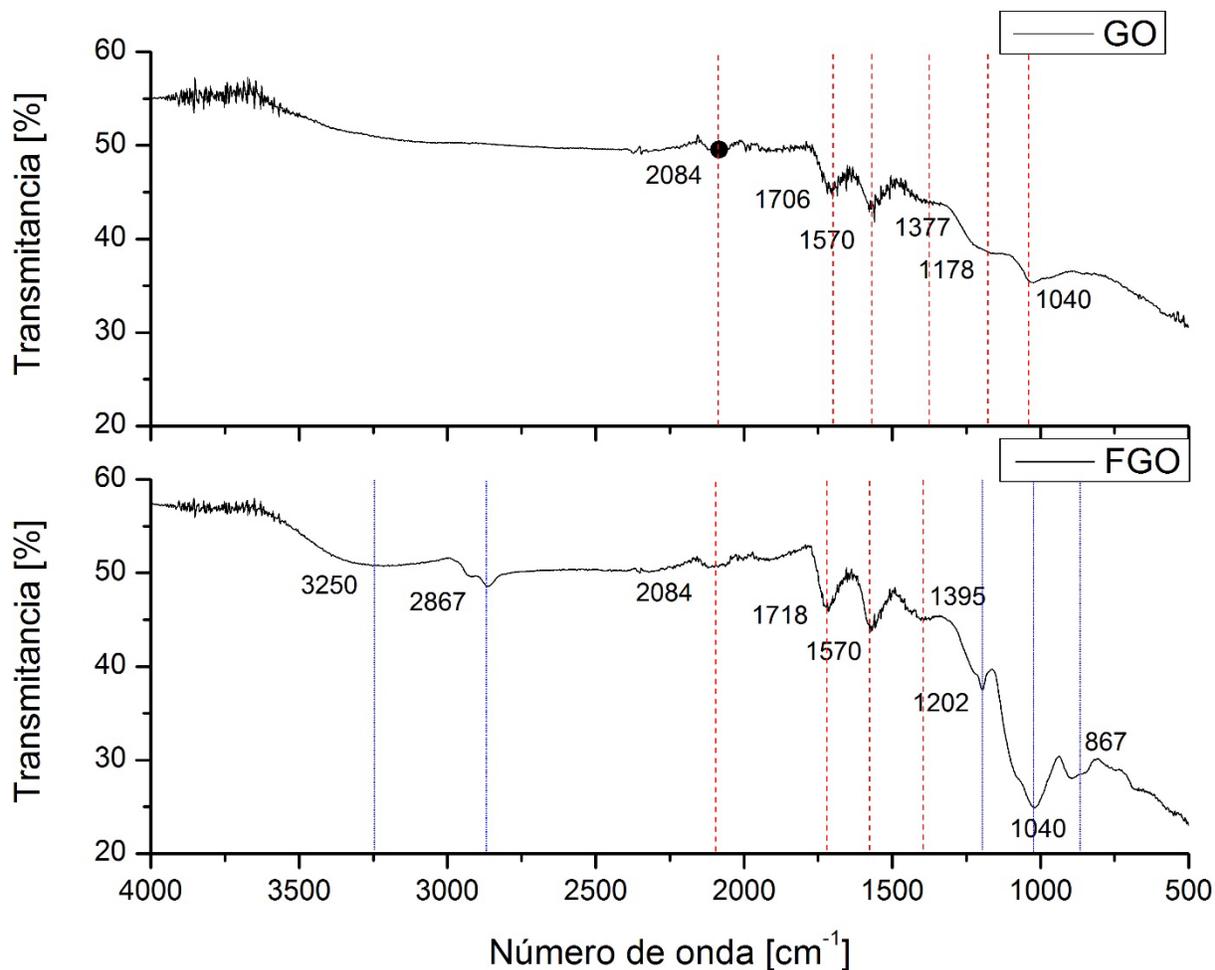


Fig. 4.3. Espectros FTIR de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.

4.1.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica de caracterización es útil para determinar la calidad estructural de los materiales. Se ha utilizado por Zheng Li y colaboradores, Yan-Ju Wan y colaboradores y Ana Pérez y

colaboradores [60,62,63], con la finalidad de identificar la calidad de los materiales de origen grafítico, en este caso el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO).

En este tipo de materiales se han reconocidos dos bandas principales las cuales se denominan banda D que se ha encontrado se debe a las deformaciones causadas por la hibridación en los carbono de tipo sp^3 o defectos de borde, es por esto de su nombre y generalmente se encuentra alrededor de los $1335-1360\text{ cm}^{-1}$. La otra banda reconocida es la del orden grafítico por esto denominada banda G, en ella se representa el orden estructural de los enlaces de hibridación sp^2 , esta banda se sitúa de los $1580-1590\text{ cm}^{-1}$. En investigaciones recientes se ha corroborado la aparición de un sobretono en la banda D, al cual se le ha denominado banda 2D la cual representa un indicativo del número de capas presentes en los nanomateriales, se ha localizo alrededor de los 2960 cm^{-1} .

En la

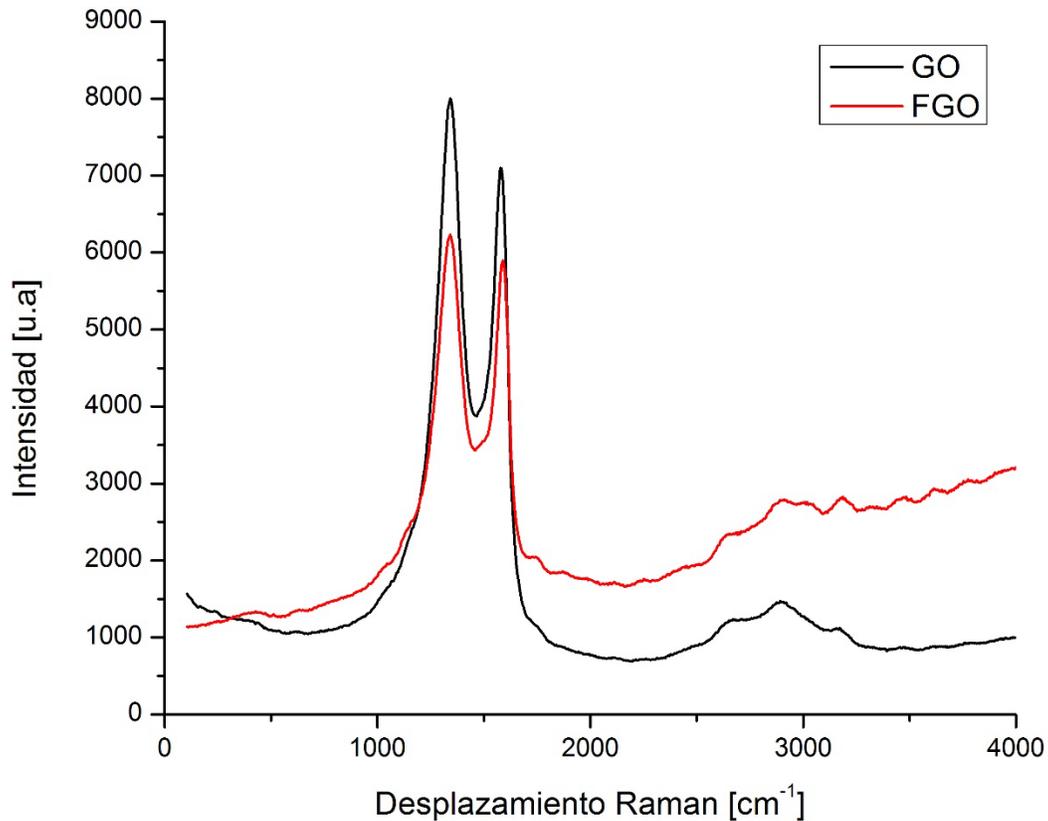


Figura 4.4 se representan los espectros Raman para los dos nanomateriales.

Fig. 4.4. Espectros Raman de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.

El análisis comparativo para los dos tipos de nanopartículas se ve representado en la Tabla 4.1, primeramente se observa que las bandas principales se encuentran en el rango del desplazamiento Raman característico para estos nanomateriales.

Tabla. 4.1. Espectros de óxido de grafeno y oxido de grafeno funcionalizado.

	GO	FGO
D [cm⁻¹]	1342.7	1351.23
G [cm⁻¹]	1578.17	1586.83
2D [cm⁻¹]	2906.88	2901.68
ID/IG	1.12	1.05

Además de la localización de las bandas principales, existe una relación entre la intensidad de la banda D (ID) y G (IG), la cual representa el grado de desorden en las nanopartículas.

Para el óxido de grafeno se observa que el desplazamiento Raman tanto para la banda D, G y 2D se encuentra en el rango marcado por los autores previos ^[60-63].

Con respecto al proceso de funcionalización de las nanopartículas de óxido de grafeno se aprecia un desplazamiento Raman mayor que el observado en el óxido de grafeno sin funcionalizar, lo que indica un material con mayor grado de exfoliación, esto debido al proceso de incorporar grupos funcionales en la superficie de la lámina, implicando un espacio mayor entre capas, esto también se observó en el trabajo de Zheng Li y colaboradores ^[60].

Además se observa un decremento en el desplazamiento Raman para la banda 2D y la relación de intensidad de la banda D y G (ID/IG) para el óxido de grafeno funcionalizado respecto a su predecesor, esto indica que la funcionalización en la superficie del óxido de grafeno no repercute en el número de deformaciones ni en el grado de orden estructural debido que el óxido de grafeno funcionalizado se encuentra en los rangos permisibles manejados por los autores previos ^[60-63], el resumen de los resultados anteriores indica la obtención de materiales grafiticos de buena calidad.

4.1.3. Difracción de rayos X

Esta técnica de caracterización es utilizada para identificar la estructura cristalina de diferentes muestras de materiales grafiticos, también se utiliza para calcular mediante la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer, la distancia interplanar y el número de capas respectivamente.

Los difractogramas de las diferentes muestras de los materiales grafiticos durante el proceso de síntesis se muestran en la Figura 4.5, donde se observan el grafito, óxido de grafito (OG), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO).

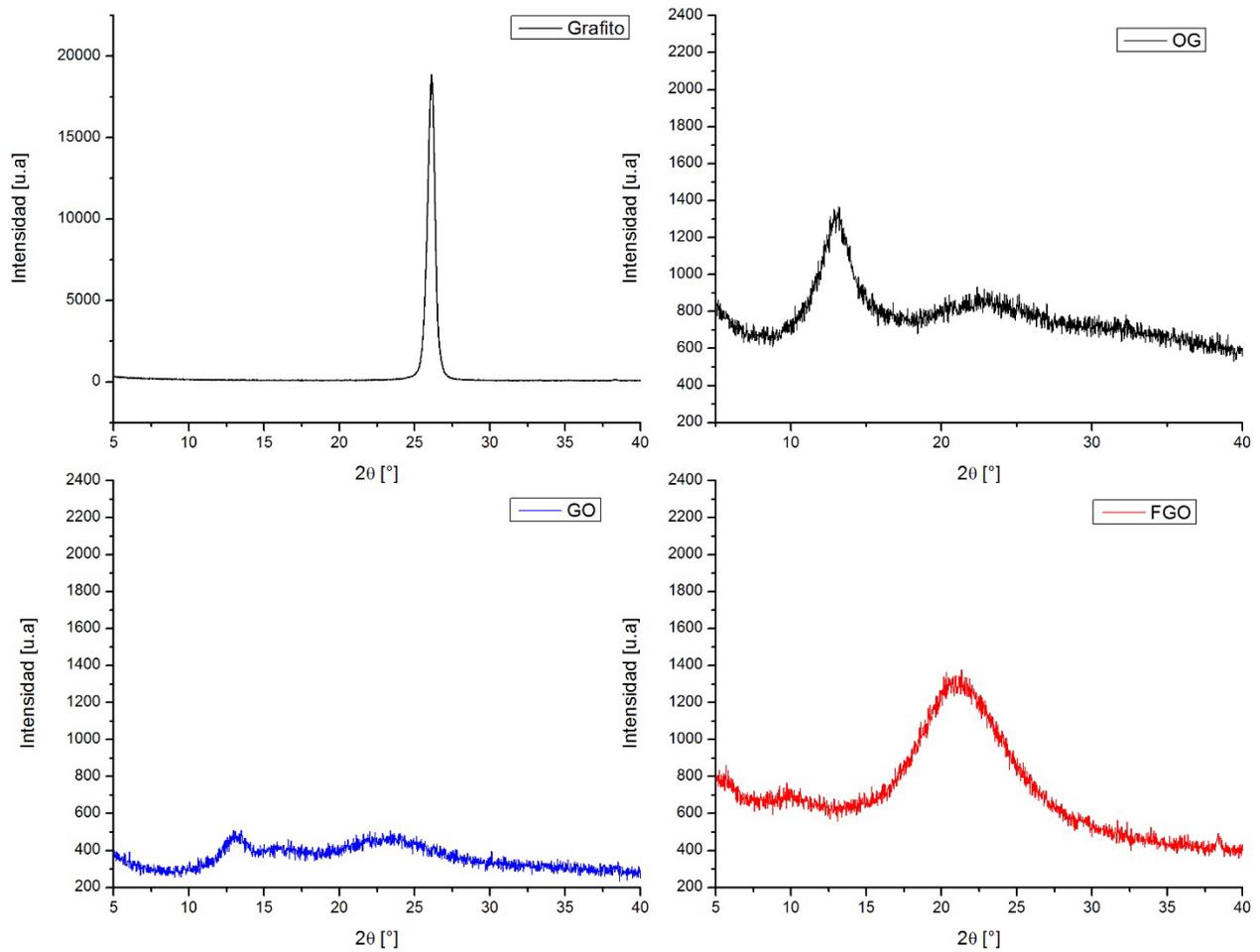


Fig. 4.5. Difractograma de los materiales grafíticos.

Calculando la distancia interplanar (d) y el tamaño de cristal a lo largo del eje c (L_c), en la reflexión (002) se determina el número de capas (n), en cada material estudiado, todo esto demostrado por Ana Pérez y colaboradores [63]. En la Tabla 4.2 se muestra el resumen de los cálculos realizados para los diferentes materiales presentados en la reflexión (002).

Tabla. 4.2. Análisis de los difractogramas en la reflexión (002) para los diferentes materiales.

Materiales	2θ [°]	θ [°]	d [nm]	$B_{1/2}$ [°]	L_c [nm]	n
Grafito	25.97	12.985	0.3430	0.49	16.6512	49.5337
OG	13.15	6.575	0.6732	1.8	4.4461	7.6040

GO	13.2	6.6	0.6707	2.78	2.8789	5.2923
FGO	9.82	4.91	0.9006	2.03	3.9309	5.3643

Dónde: Θ (ángulo de difracción); d (distancia interplanar); $B_{1/2}$ (anchura a mitad del pico); L_c (tamaño del cristal a lo largo del eje-c); n (número de capas)

El comportamiento de la reflexión (002) para estos materiales es útil para visualizar la efectividad de los procesos de oxidación, exfoliación y funcionalización, respectivos de cada etapa. Comenzando con el grafito el cual es un material que se conoce su alto orden cristalino apareciendo la reflexión (002) en los 25.97° , posterior al proceso de oxidación dicho orden cristalino se ve afectado por la introducción de los grupos funcionales en las láminas, dando lugar al óxido de grafito como resultado de esta etapa se genera un desplazamiento en la aparición de esta reflexión alrededor de los 13° como lo observaron Yan-Ju Wan y colaboradores a 11.05° [62], además de que la distancia interplanar aumenta aunque el tamaño del cristal a lo largo del eje-c se ve disminuido, con esto se logra una reducción en el número de capas de alrededor de 42.

El proceso de exfoliación se realiza con la finalidad de disminuir el número de capas presentes en el óxido de grafito, pues con este se pretende separarlas, en los resultados se observa un decremento de 7-8 capas a solo 5-6 para el óxido de grafeno.

Durante la etapa de funcionalización se observa un desplazamiento en la aparición del pico de la reflexión (002) el cual ahora aparece en 9.92° , lo representativo de este proceso es la introducción de un agente silano en la superficie del óxido de grafeno lo que se ve reflejado en el incremento del espacio interplanar de 0.67 nm a 0.9 nm para el óxido de grafeno funcionalizado.

Se realizó un análisis en la reflexión (110) el cual nos indica el largo de la láminas como el tamaño del cristal a lo largo del eje-a (L_a). En la Tabla 4.3 se muestra el resumen de los cálculos realizados para los diferentes materiales presentados en la reflexión (110).

Tabla. 4.3. Análisis de los difractogramas en la reflexión (110) para los diferentes materiales.

Materiales	2Θ [°]	Θ [°]	d [nm]	$B_{1/2}$ [°]	L_a [nm]
OG	22.96	11.48	0.3873	5.89	2.8159
GO	23.09	11.54	0.3851	4.9	3.3857
FGO	21.21	10.60	0.4188	7.01	2.3590

Dónde: Θ (ángulo de difracción); d (distancia interplanar); $B_{1/2}$ (anchura a mitad del pico); La (tamaño del cristal a lo largo del eje-a)

Se realizó una comparación entre el grafito y los materiales que presentan el índice de reflexión (110), sustituyendo el índice de K por 1.84 utilizando los valores de la reflexión (002), la Tabla 4.4 muestra dichos cálculos.

Tabla. 4.4. Análisis del difractograma en la reflexión (110) para el grafito con $K=1.84$.

Materiales	2Θ [°]	Θ [°]	d [nm]	$B_{1/2}$ [°]	La [nm]
Grafito	25.97	12.98	0.3430	0.49	34.0425

Dónde: Θ (ángulo de difracción); d (distancia interplanar); $B_{1/2}$ (anchura a mitad del pico); La (tamaño del cristal a lo largo del eje-a)

Para los diferentes materiales mostrados se aprecia que el largo de las láminas de grafito disminuye durante el proceso de oxidación, para el resto de los materiales es posible que existan imperfecciones para el óxido de grafito y óxido de grafeno funcionalizado repercutiendo en el largo de las láminas, como lo visto por Martino y colaboradores ^[64], observándose un valor mayor para el óxido de grafeno de 3.38 nm.

Finalmente en la Figura 4.6 se ilustran los difractogramas a mayor detalle con el fin de observar los cambios y resultados presentados anteriormente para el óxido de grafito (OG), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO).

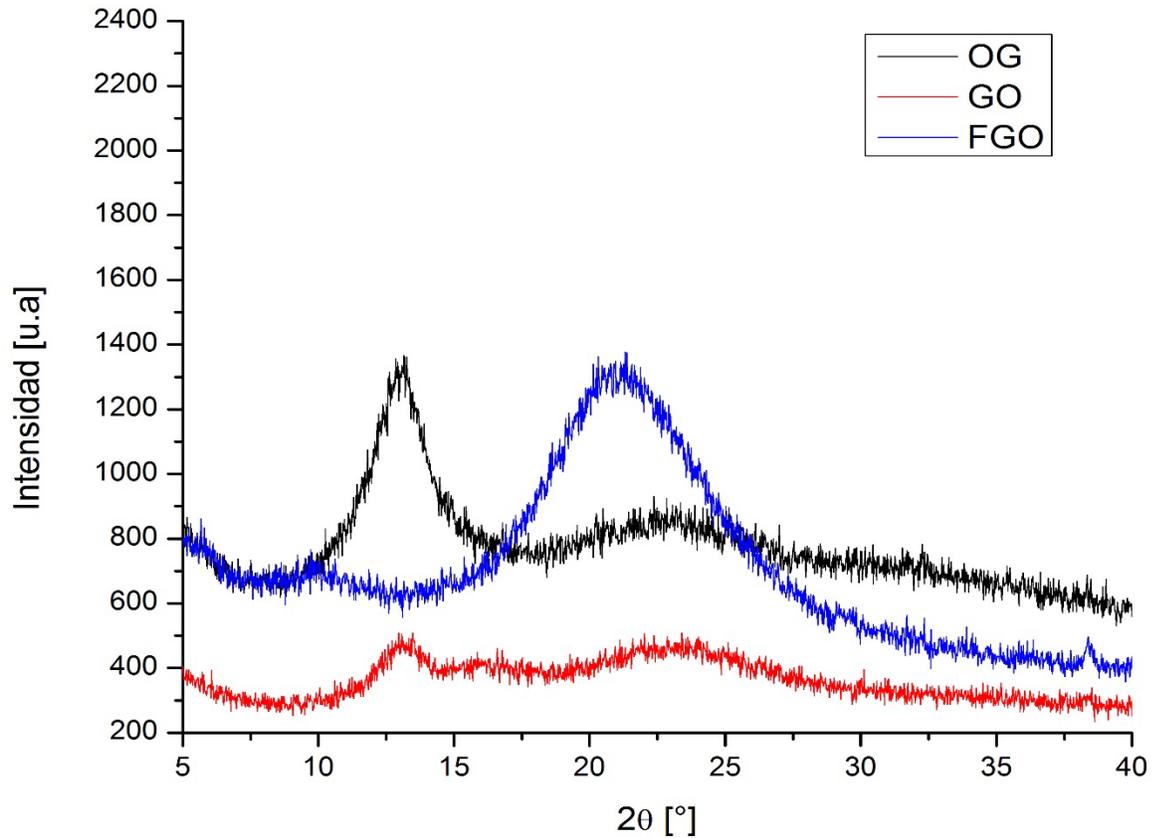


Fig. 4.6. Difractograma representando los diferentes procesos realizados a los materiales.

4.2. Resultados de la preparación de los materiales compuestos

4.2.1. Reología

Se analizó el comportamiento reológico de las mezclas entre el agente de curado (AC) y las nanopartículas, con la finalidad de determinar el método de mezclado que logre la mejor dispersión y evite la formación de aglomerados de las nanopartículas, para esto se estudiaron tres tipos de procesamiento de nanopartículas:

- Mezclado con agitador magnético (MM).
- Sonicación (SON).
- Mezclado de alta tasa de corte (HSM).

Con este propósito se realizaron estudios en modo rotacional en donde se observa el cambio de la viscosidad variando la tasa de corte de 0.1 a 100 s^{-1} , realizando las mediciones a una temperatura constante de 24 °C.

Primeramente se utilizó el óxido de grafeno para determinar las condiciones óptimas para cada método de mezclado, variando tiempo o configuración dependiendo el caso. Los resultados de los análisis para los tres tipos de procesamiento se muestran en las Fig. 4.7, Fig. 4.8 y en la Fig. 4.9 se aprecian los tres tipos de configuraciones utilizadas para el mezclado de alta tasa de corte.

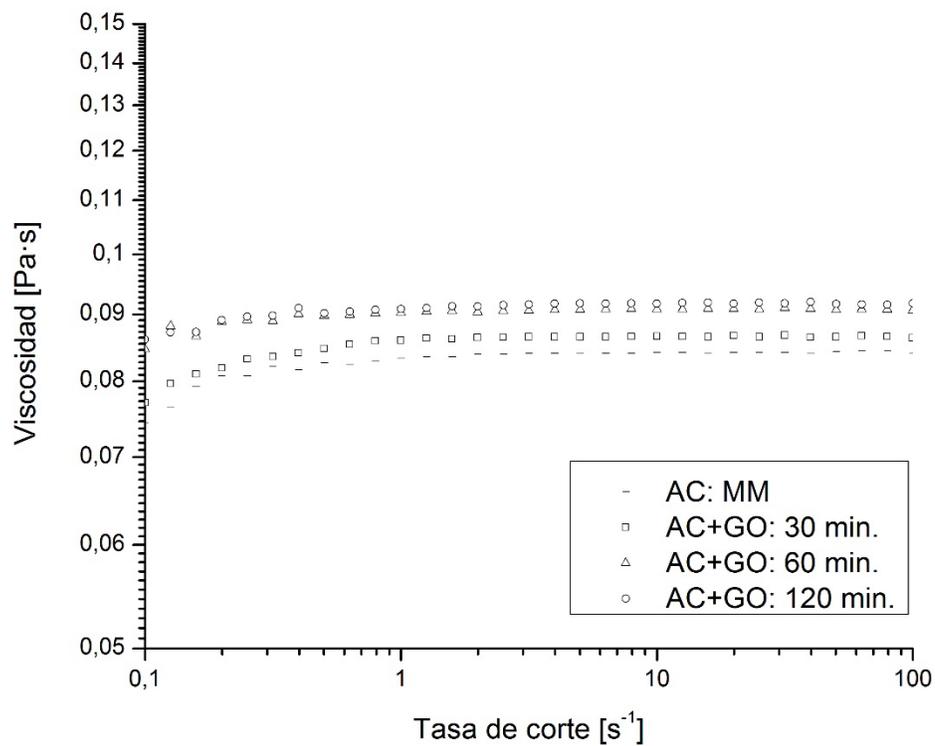


Fig. 4.7. Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante MM.

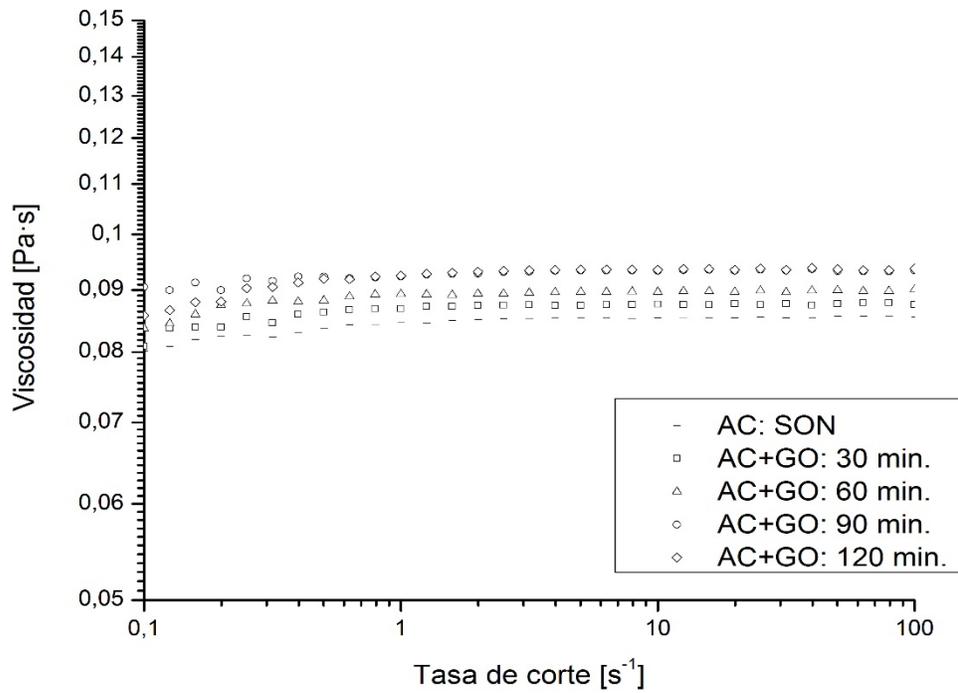


Fig. 4.8. Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante SON.

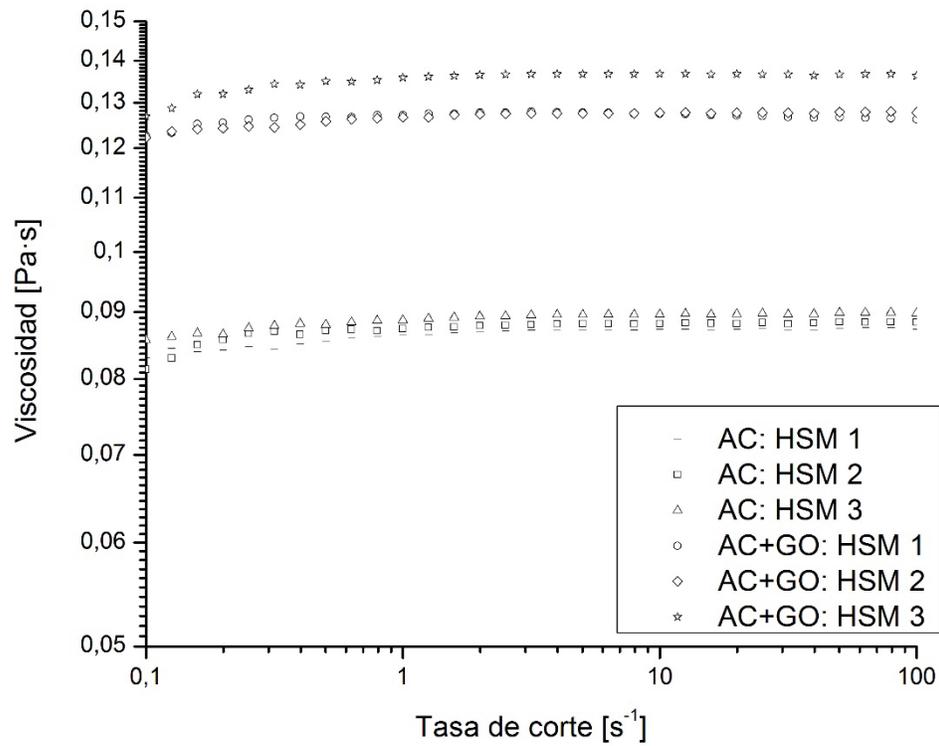


Fig. 4.9. Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante HSM.

Se aprecia un comportamiento reológico similar entre el agente de curado y las mezclas mediante los tres tipos de procesamiento, a bajas tasas de corte el fluido presenta un comportamiento no Newtoniano, esto hasta alrededor del 1 s^{-1} respecto a la tasa de corte, se comienza a observar un comportamiento viscoelástico lineal, dicha viscosidad se mantiene hasta los 100 s^{-1} .

Además se aprecia en todos los casos que la viscosidad aumenta al incorporarse las nanopartículas en este caso de óxido de grafeno, también que dicha viscosidad aumenta según el tiempo o configuración empleados, hasta lograr una estabilidad o un grado de dispersión máximo de las nanopartículas, esto fue demostrado por Farida Bensadoun y colaboradores ^[65], en donde el incremento de la viscosidad es asociado a esto. De esta forma se obtuvieron un tiempo de 60 min para MM, 90 min para SON y la mejor configuración para el HSM fue la 3.

Para realizar un comparativo de los tiempos y configuraciones óptimos obtenidos se realizó la

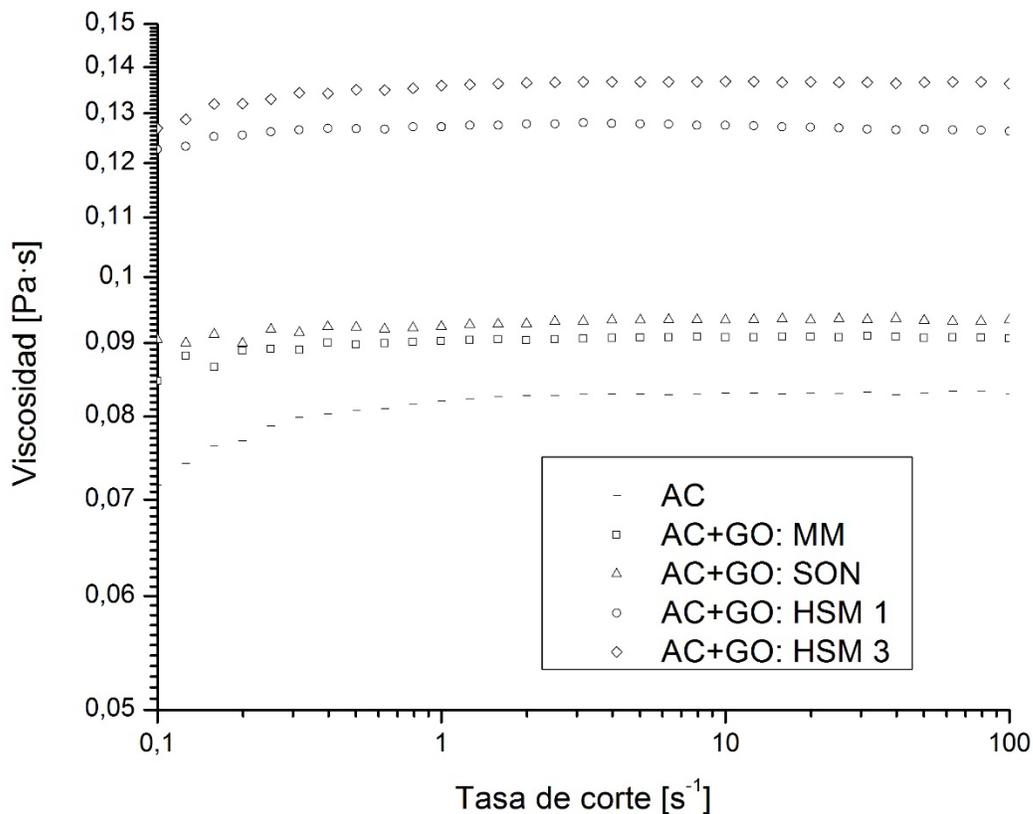


Fig. 4.10, la cual se muestra a continuación.

Fig. 4.10. Comportamiento reológico de la mezcla AC y GO mediante los tres procesos.

Se utilizó el análisis de resultados previo para la incorporación del óxido de grafeno funcionalizado, tomando los tiempos y configuraciones óptimos. El comportamiento reológico para estas mezclas se muestra en las Fig. 4.11, Fig. 4.12, Fig. 4.13 y Fig. 4.14.

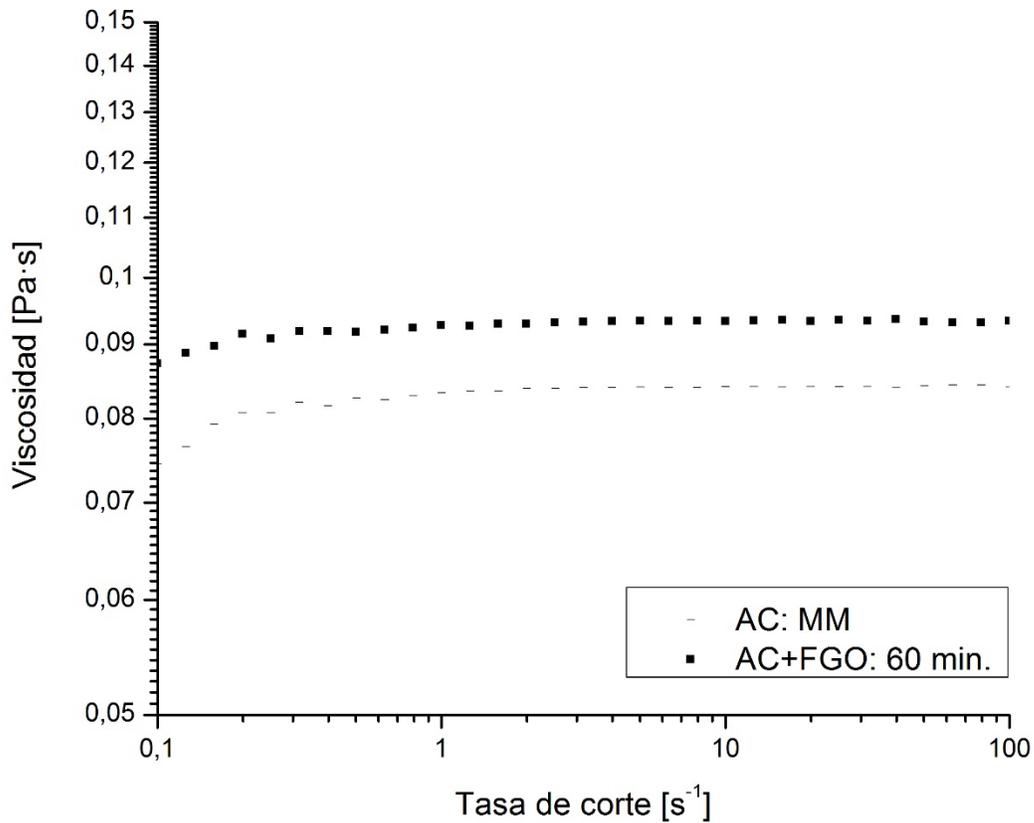


Fig. 4.11. Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante MM.

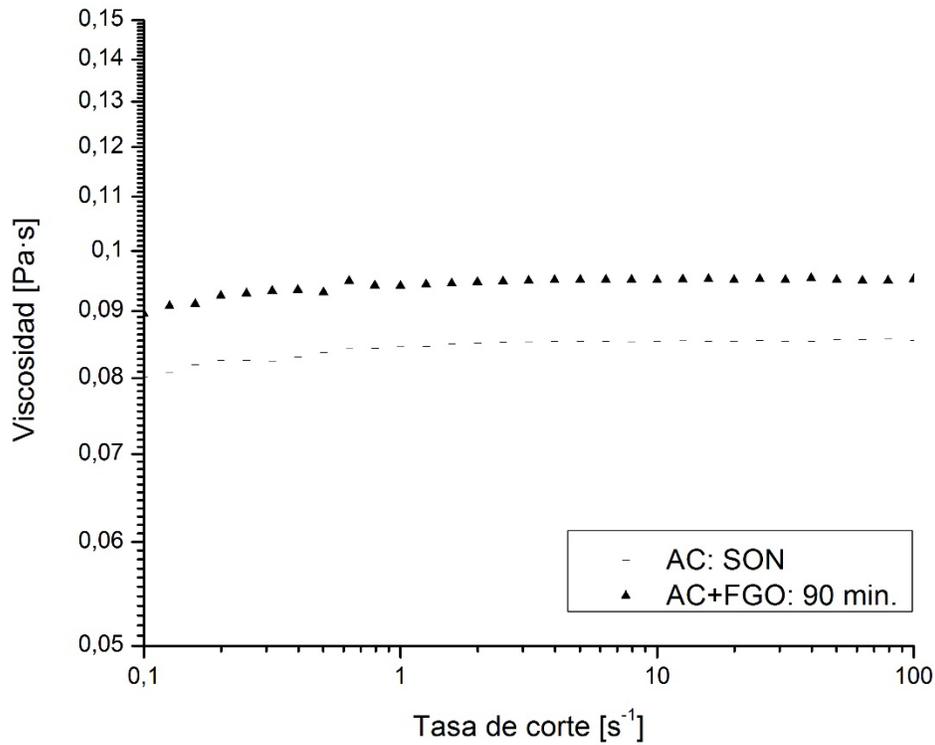


Fig. 4.12. Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante SON.

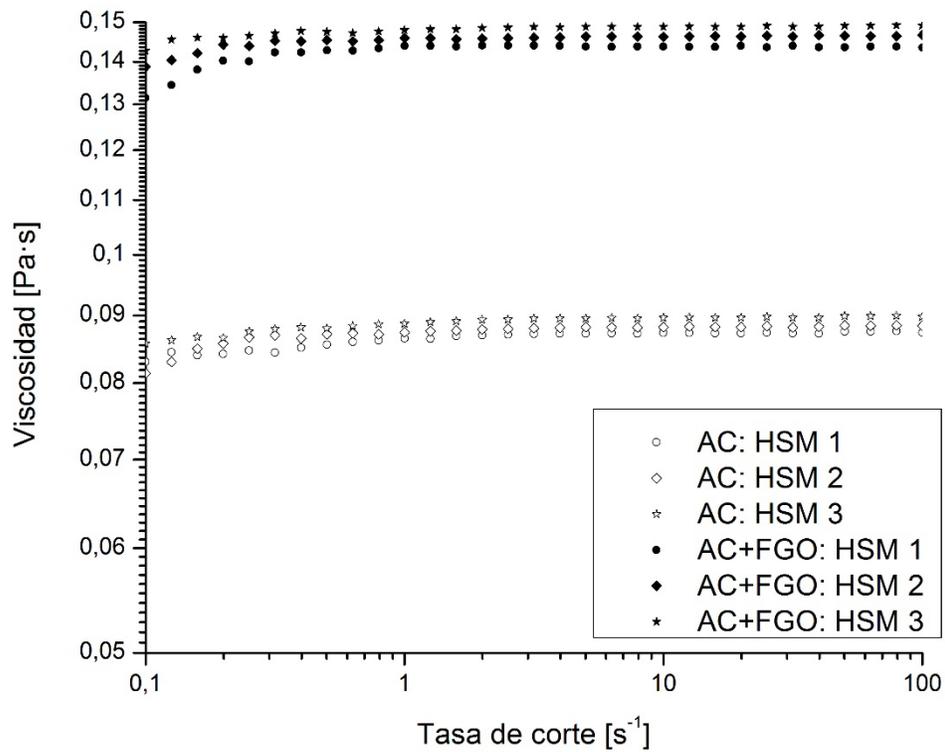


Fig. 4.13. Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante HSM.

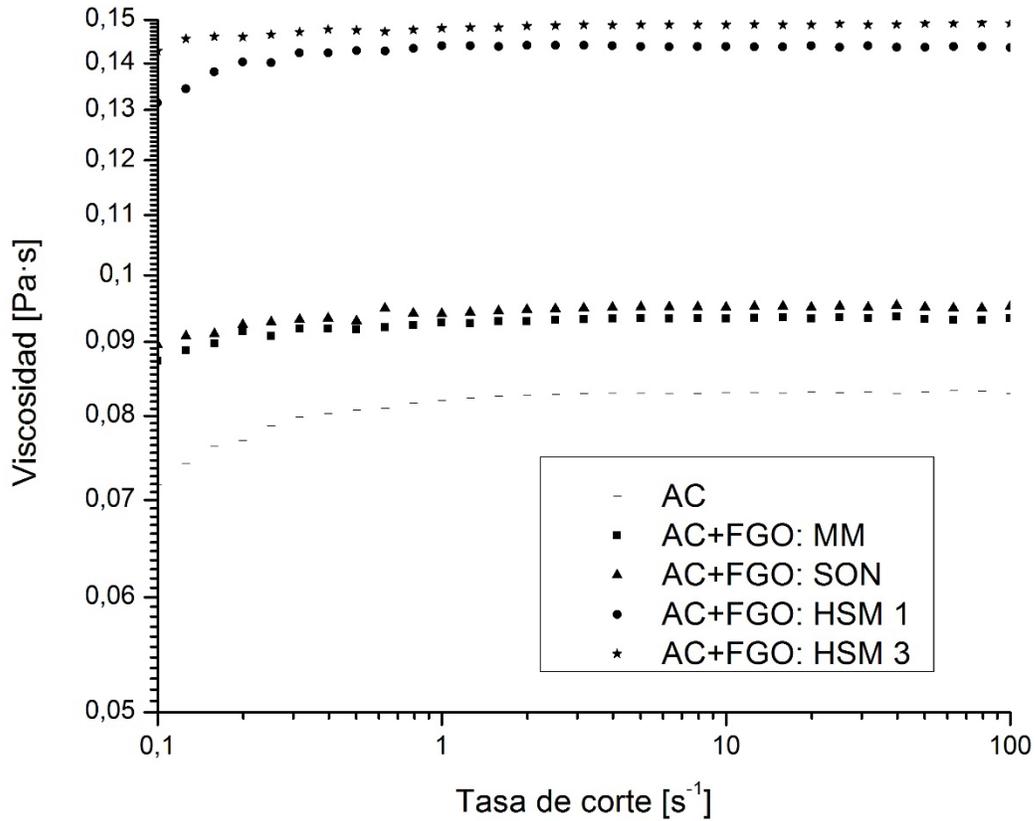


Fig. 4.14. Comportamiento reológico de la mezcla AC y FGO mediante los tres procesos.

Para estas mezclas con óxido de grafeno funcionalizado se presentó un comportamiento similar al observado para las mezclas con óxido de grafeno, en términos de comportamiento aun que se aprecia alcanzar valores de viscosidad superiores logrando 0.0927 Pa•s en el mezclado con agitador magnético, 0.094 Pa•s utilizando sonicación y 0.148 Pa•s usando la configuración 3 del mezclado con alta tasa de corte, los valores se obtuvieron usando como referencia una tasa de corte de $1 s^{-1}$.

Con la finalidad de comparar la viscosidad alcanzada dependiendo la nanopartícula y método de procesamiento utilizado se muestran las Fig. 4.15, Fig. 4.16, Fig. 4.17 y Fig. 4.18.

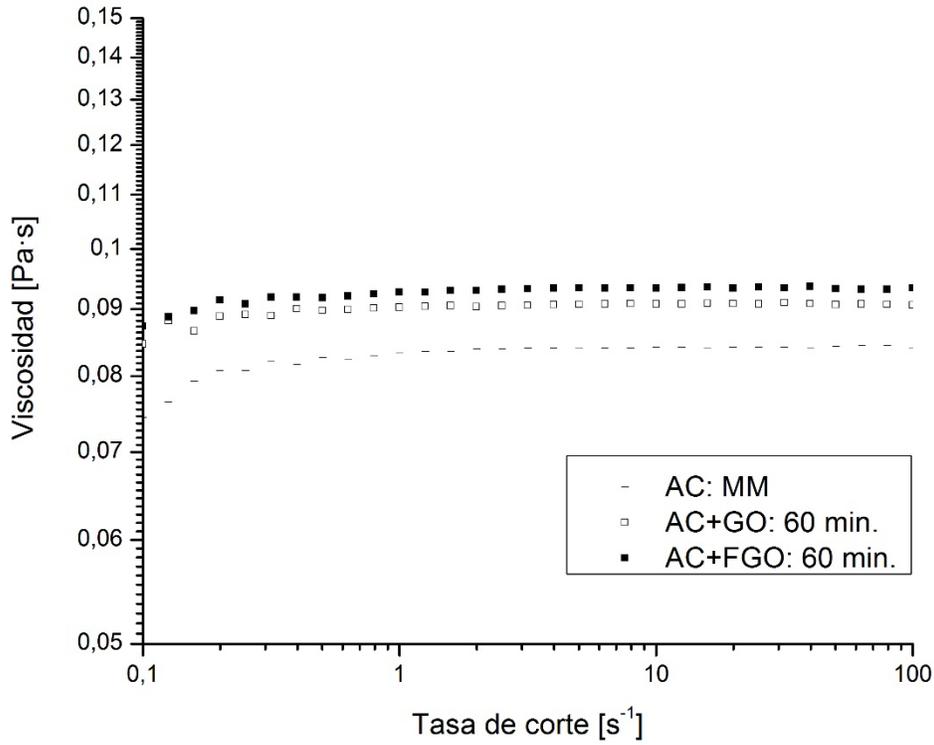


Fig. 4.15. Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante MM.

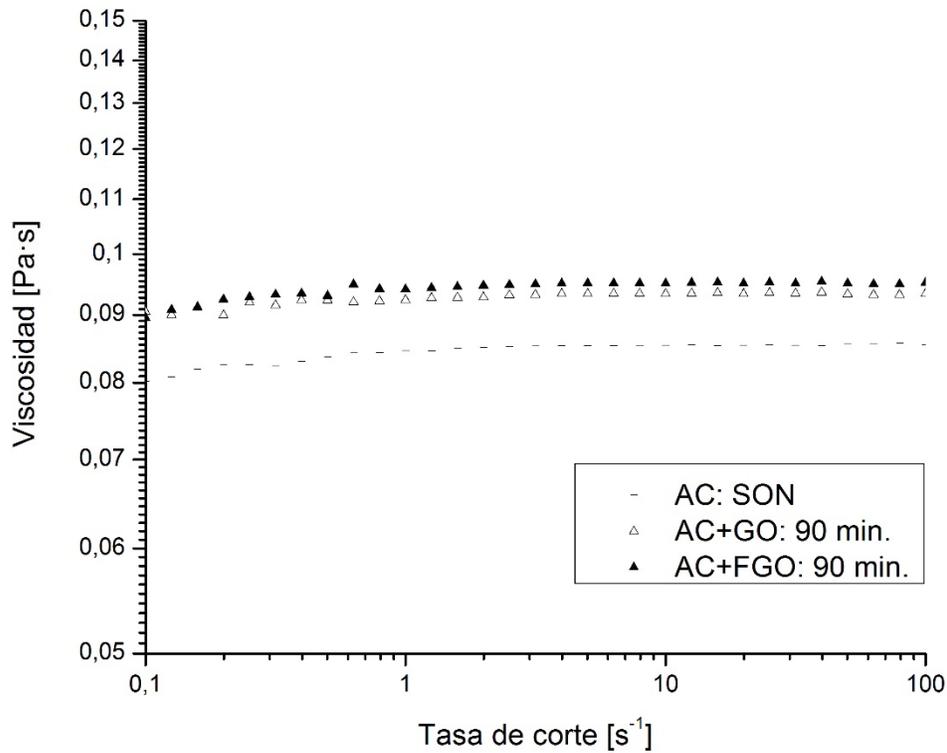


Fig. 4.16. Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante SON.

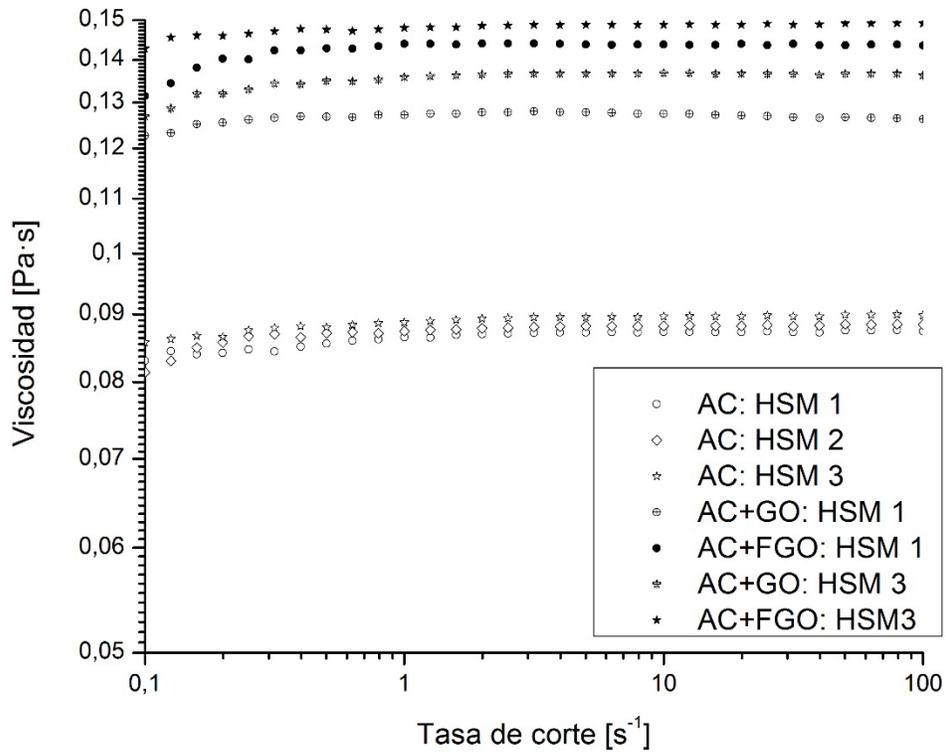


Fig. 4.17. Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante HSM.

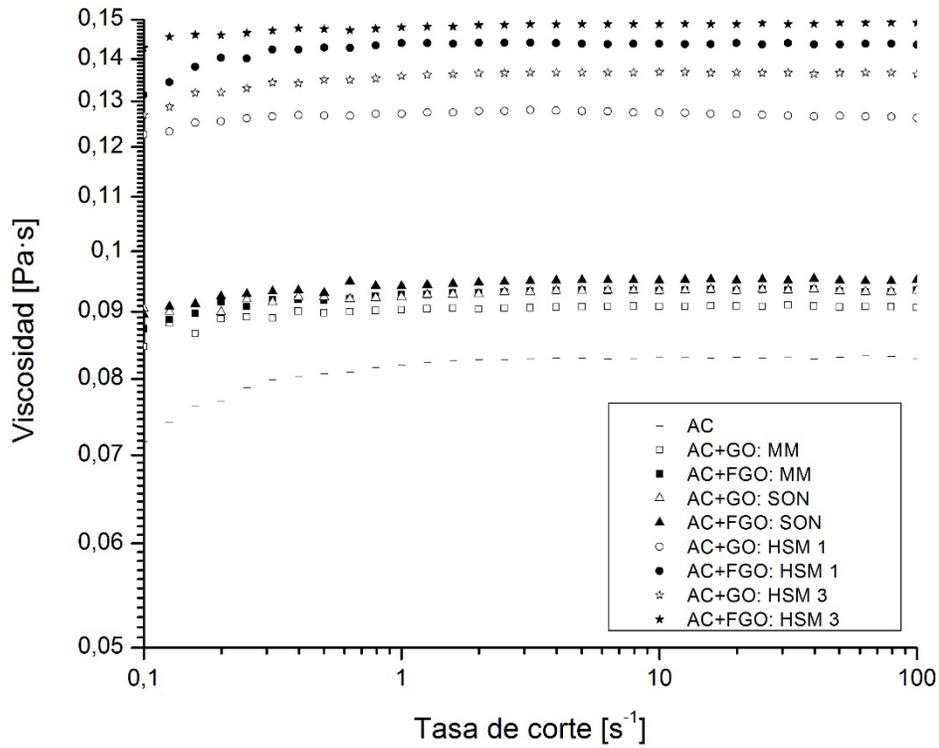


Fig. 4.18. Comportamiento reológico de las mezclas AC y GO/FGO mediante los tres procesos.

Para todos los casos se observó un aumento en la resistencia al flujo presentada por el óxido de grafeno funcionalizado en comparación al óxido de grafeno, el aumento fue de 0.0024 Pa•s en el mezclado con agitador magnético, 0.0017 Pa•s utilizando sonicación y 0.0121 Pa•s usando la configuración 3 del mezclado con alta tasa de corte, los valores se obtuvieron usando como referencia una tasa de corte de 1 s^{-1} , esto indicando un mayor grado de dispersión debido a la compatibilidad entre el agente de curado y esta nanopartícula.

En cuanto a la técnica de procesamiento se indica que se alcanza una viscosidad superior para el mezclado de alta tasa de corte, para lograr una mejor visualización de los resultados se presenta la Fig. 4.19, en donde se grafica tomando como referencia la viscosidad a una tasa de corte de 1 s^{-1} .

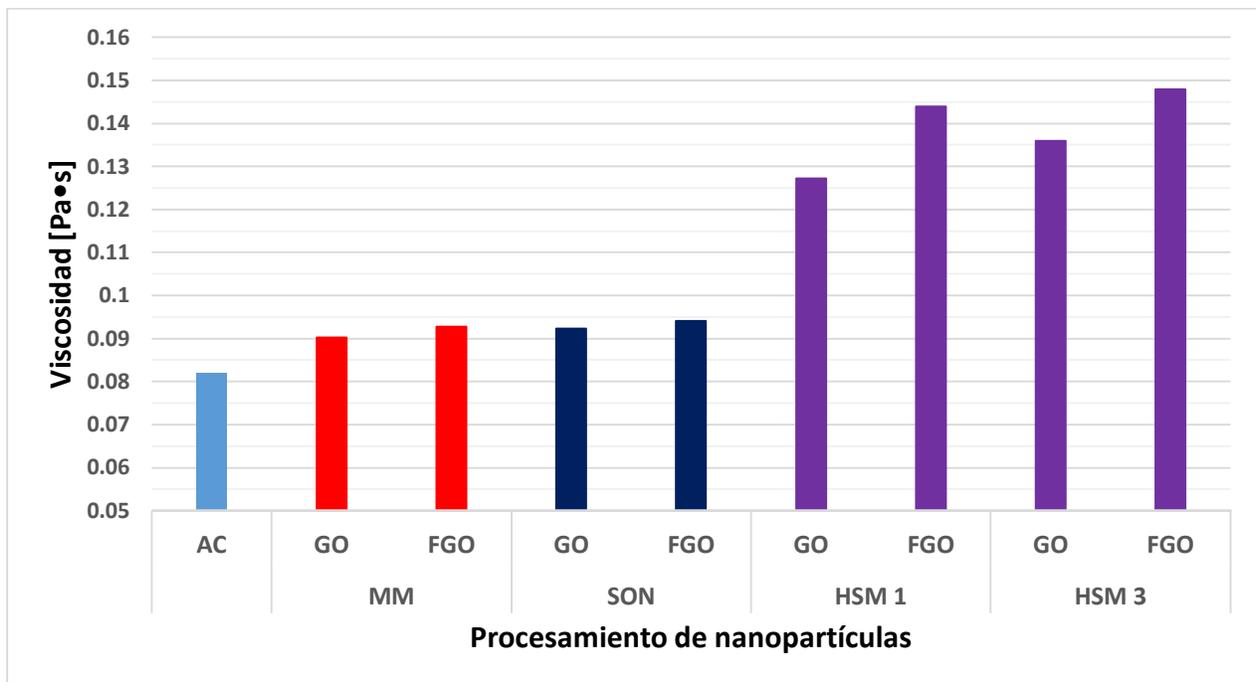


Fig. 4.19. Viscosidades obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.

La mayor viscosidad obtenida pertenece al óxido de grafeno funcionalizado procesado mediante un mezclado de alta tasa de corte utilizando la configuración número 3, con un valor de 0.148 Pa•s. Esta técnica de procesamiento también influyó para que el óxido de grafeno lograra su mayor viscosidad con un valor de 0.1359 Pa•s.

4.2.2. Microscopía óptica

Para realizar un primer acercamiento a conocer la morfología de los materiales nanocompuestos se utilizó microscopía óptica, mediante luz transmitida debido a la transparencia presentada por la resina epóxica, en donde se aprecia al relleno de una forma adecuada, en la Fig. 4.20 y Fig. 4.21 se muestra el comparativo de las tomas realizadas a los materiales preparados por los diferentes métodos de procesamiento.

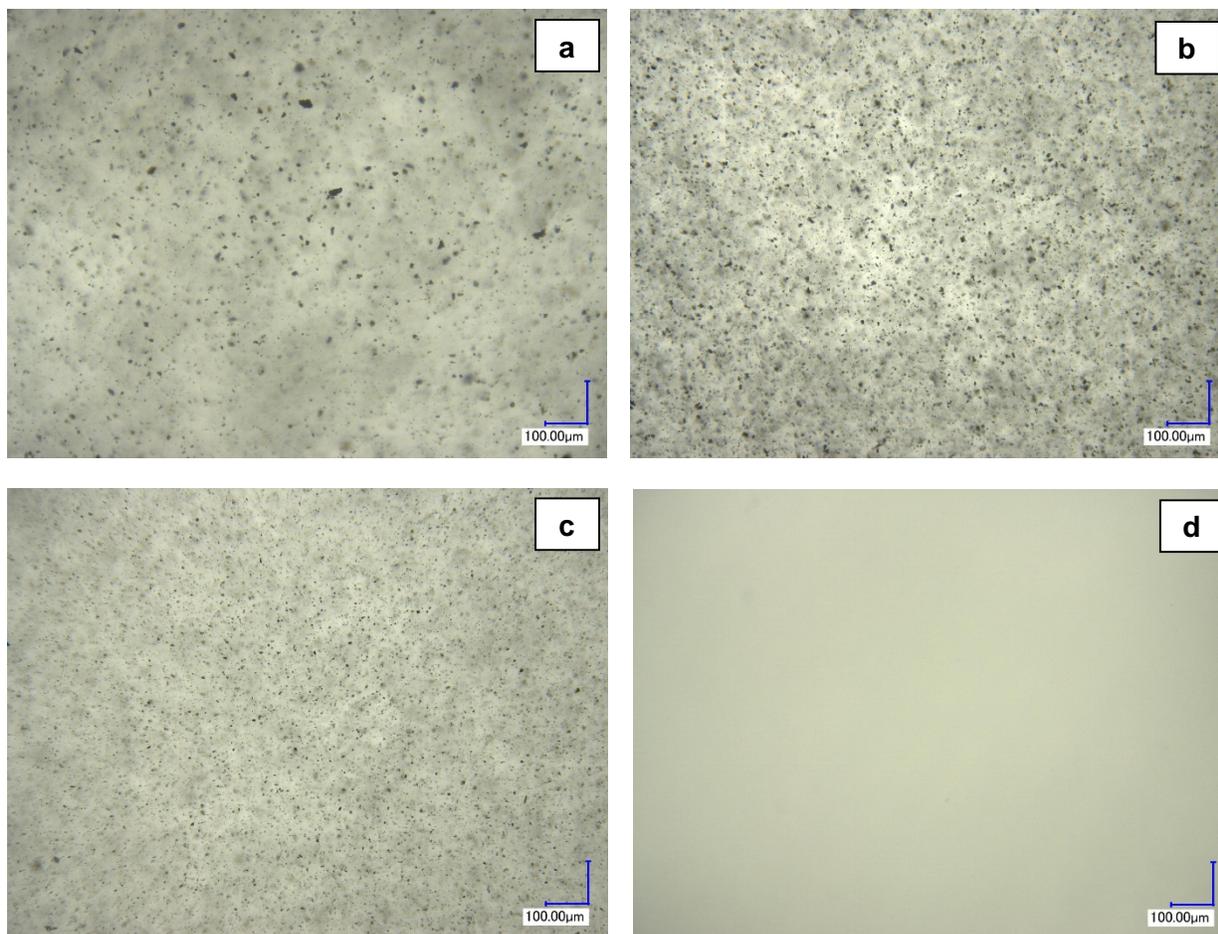


Fig. 4.20. Micrografías de los materiales nanocompuestos con óxido de grafeno mediante: MM (a), SON (b), HSM (c) y solo resina epóxica (d).

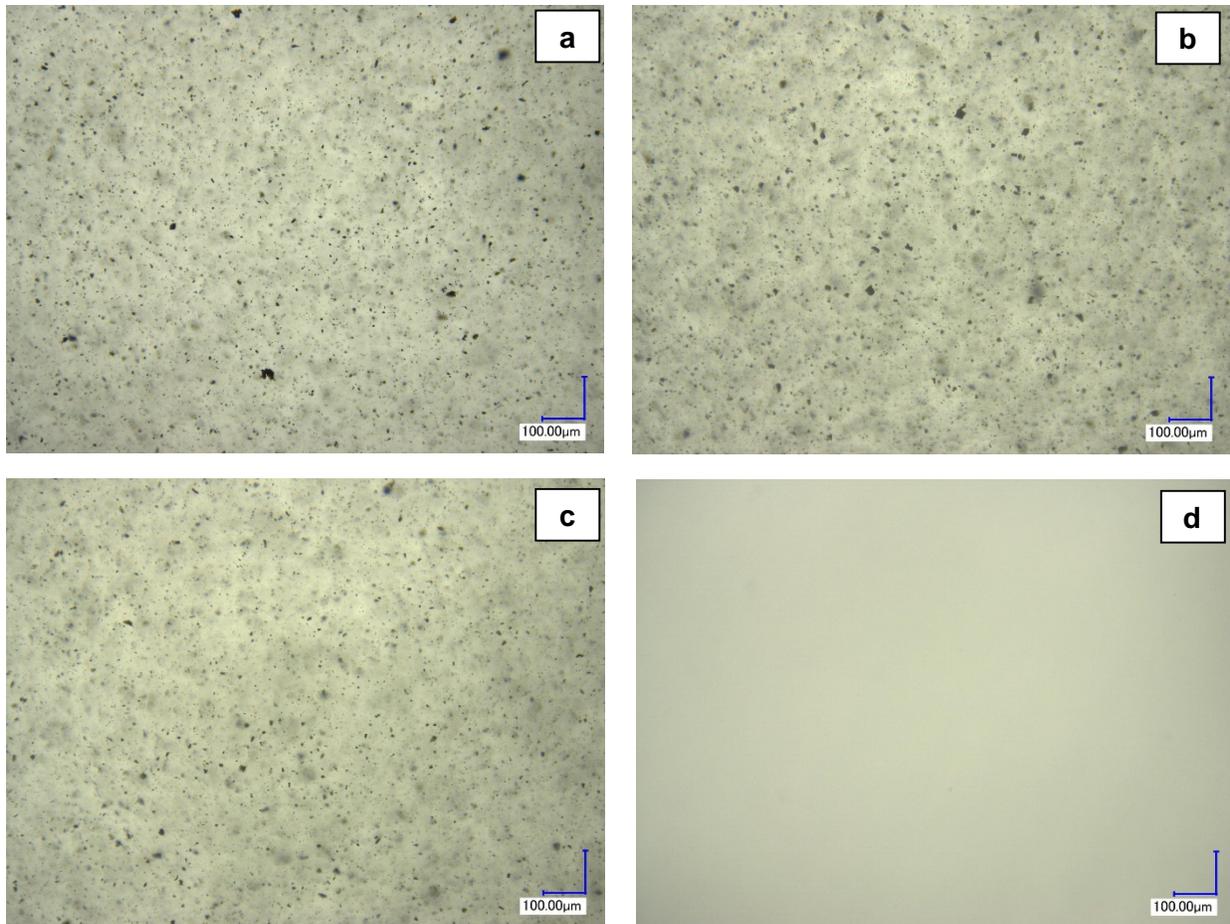


Fig. 4.21. Micrografías de los materiales nanocompuestos con óxido de grafeno funcionalizado mediante: MM (a), SON (b), HSM (c) y solo resina epóxica (d).

Se observa que se alcanzó menor densidad de partículas utilizando el procesamiento de alta tasa de corte. En el método de procesamiento de mezclado mediante agitación magnética se observa la aparición de aglomerados, los cuales se aprecian en la Fig. 4.22, estos son independientes al tipo de nanopartícula, aunque en el óxido de grafeno se presentaron los de mayor tamaño alcanzando diámetros de $2.52\ \mu\text{m}$.

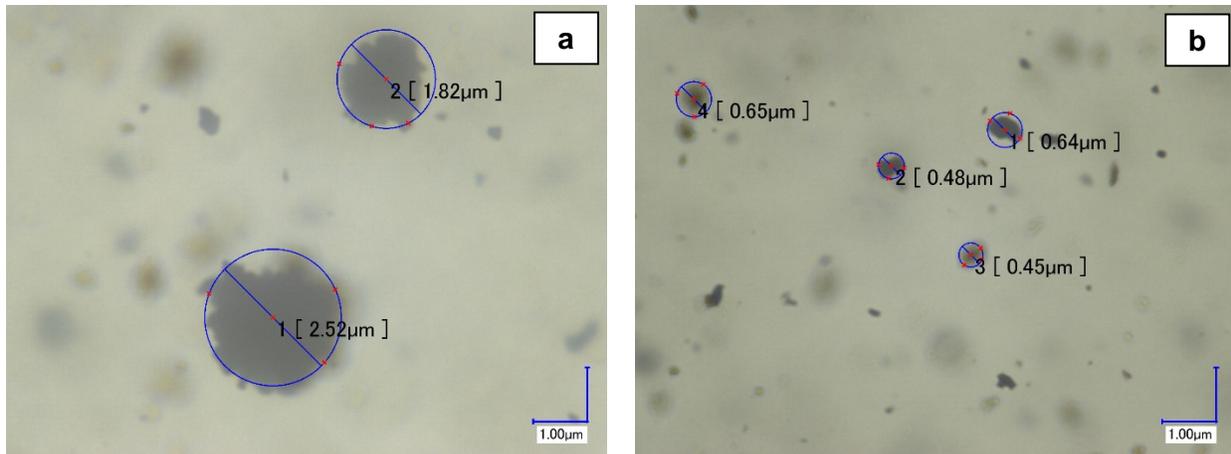
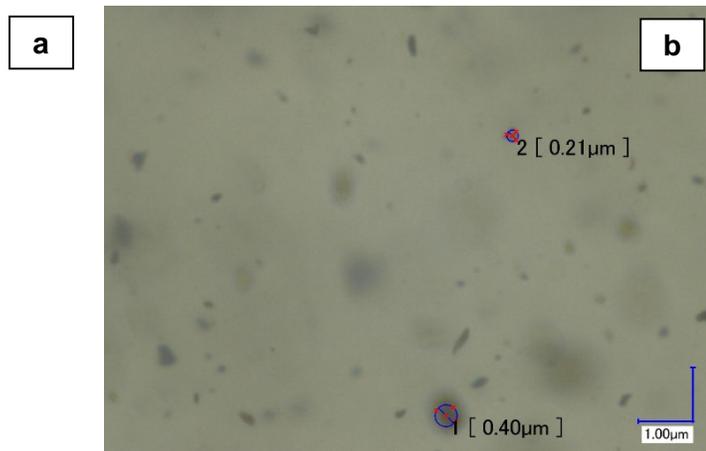


Fig. 4.22. Micrografías de los materiales nanocompuestos mediante MM: con óxido de grafeno (a) y óxido de grafeno funcionalizado (b).

También se realizó una comparación de las muestras en el aparente mejor método de dispersión de nanopartículas, es decir el mezclado mediante alta tasa de corte, el resultado de esto se muestra en la Fig. 4.23.



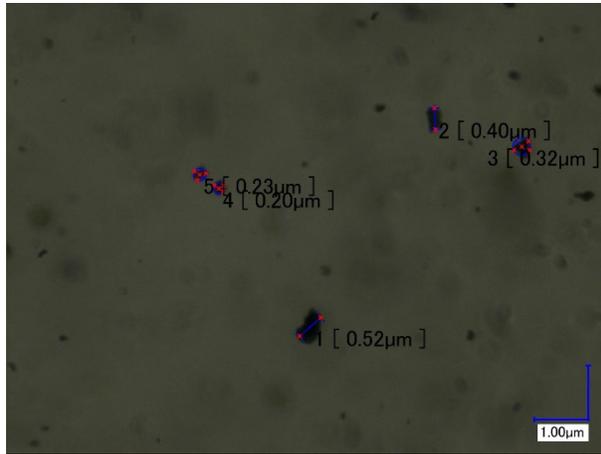


Fig. 4.23. Micrografías de los materiales nanocompuestos mediante HSM: con óxido de grafeno (a) y óxido de grafeno funcionalizado (b).

Se aprecian tamaños similares tanto para el óxido de grafeno como para el óxido de grafeno funcionalizado, variando desde 0.20 μm a 0.52 μm en el primero y 0.21 μm a 0.40 en el segundo.

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Con la finalidad de observar a detalle la morfología presentada por los diferentes materiales nanocompuestos se realizó microscopía electrónica de barrido, se realizaron micrografías en la fase dispersa de los materiales nanocompuestos utilizando el modo de detección de electrones secundarios (SEI), en la Fig. 4.24. se presenta el óxido de grafeno preparado mediante mezclado con agitación magnética y por sonicación.

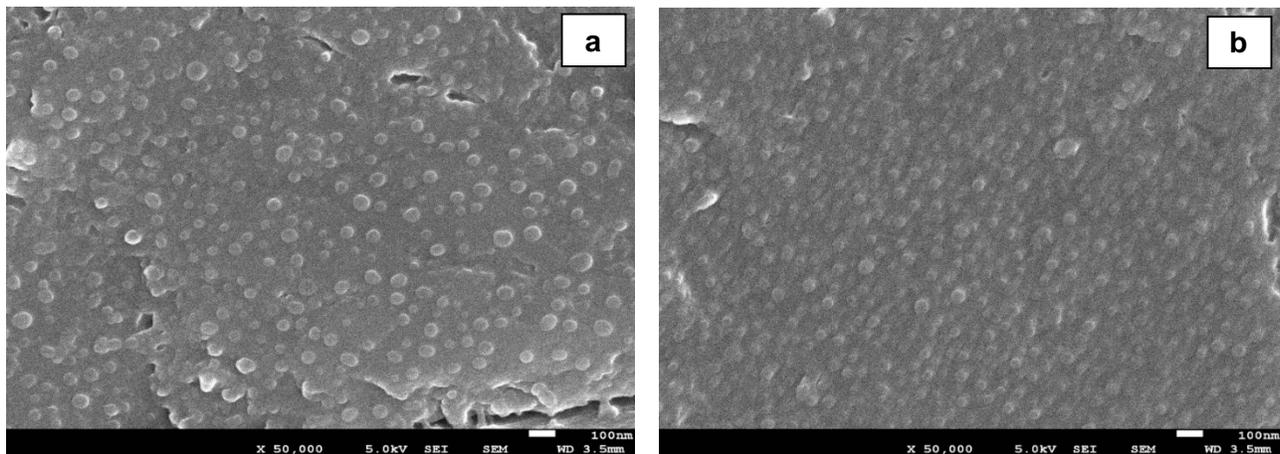


Fig. 4.24. Micrografías SEM de los materiales nanocompuestos con óxido de grafeno mediante: MM (a) y SON (b).

Estas micrografías SEM se realizaron con una magnificencia de 50,000x y la escala provista es de 100 nm, se aprecia una mayor separación entre partículas utilizando el método de preparación por sonicación.

Además se realizaron tomas del método de alta tasa de corte utilizando los dos tipos de nanopartículas, el resultado de estos análisis se muestra en la Fig. 4.25.

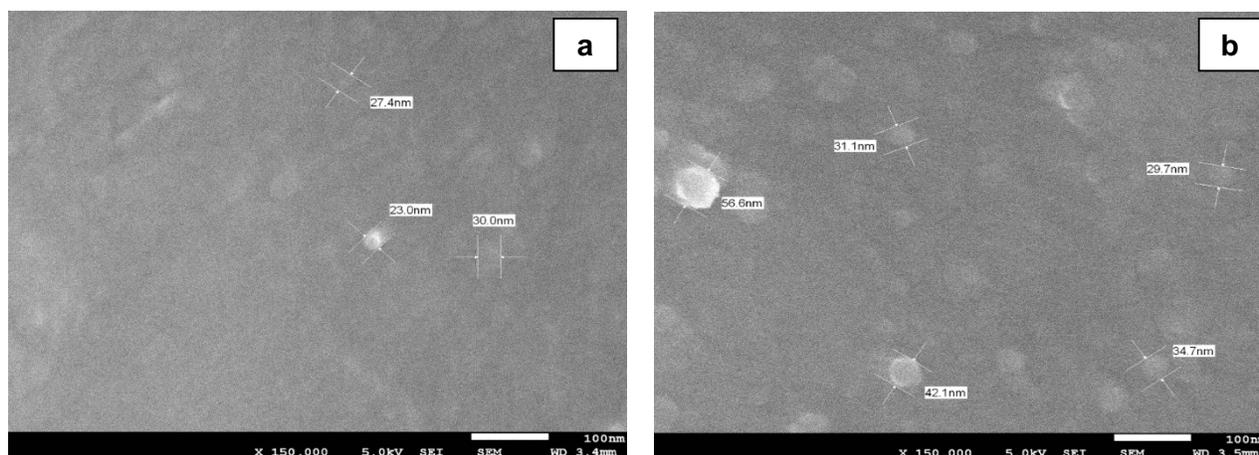


Fig. 4.25. Micrografías SEM de los materiales nanocompuestos mediante HSM: con óxido de grafeno (a) y óxido de grafeno funcionalizado (b).

Para lograr estas micrografías SEM se aumentó la magnificencia a 150,000x utilizando una escala de 100 nm, para estas no se observa diferencia significativa además se destaca que considerando la concentración de las nanopartículas en la resina epóxica y al alto estado de exfoliación alcanzado por esta técnica se dificultó su enfoque y aparición.

Con la finalidad de comprobar la presencia de los elementos pertenecientes a cada nanopartícula, se realizaron análisis de espectrometría dispersiva de energía (EDS), los resultados se muestran en la Fig. 4.26.

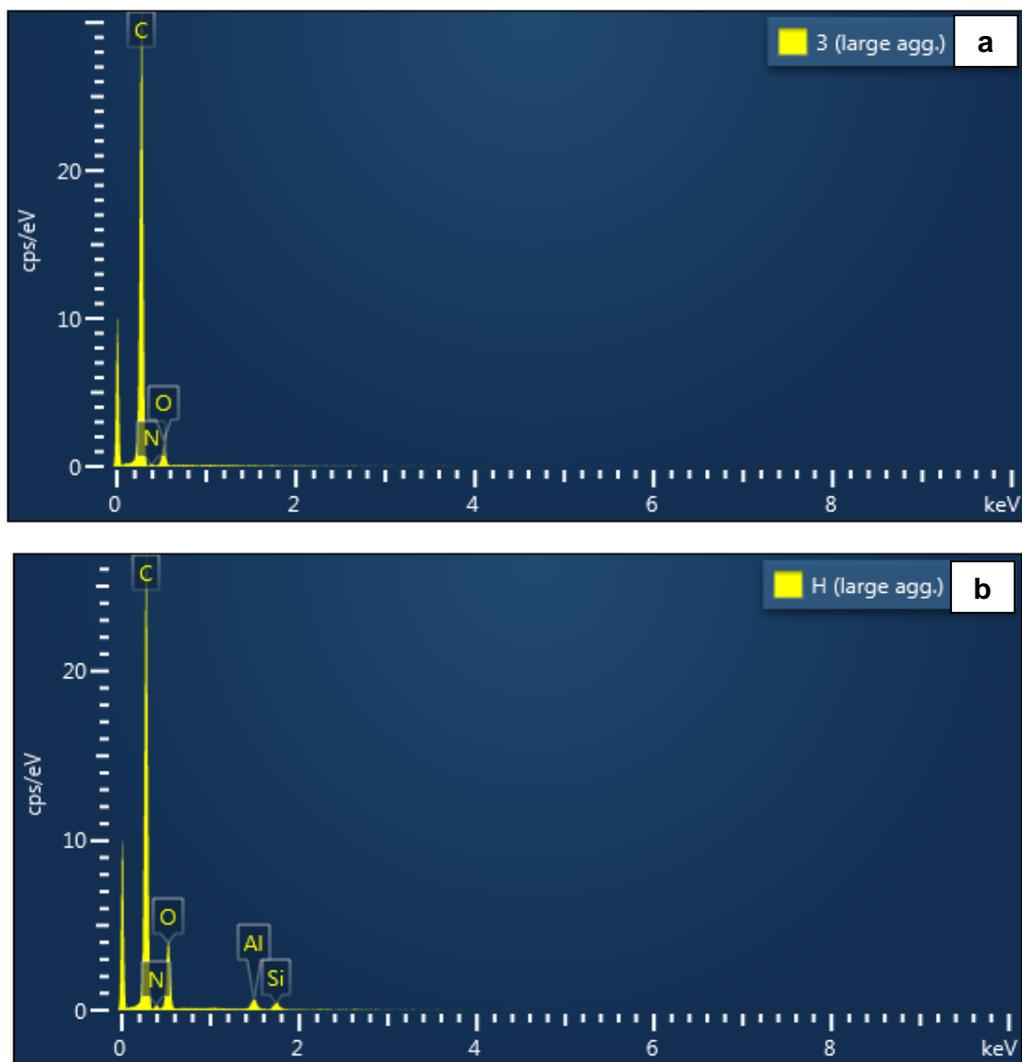


Fig. 4.26. Análisis EDS de los materiales nanocompuestos: con óxido de grafeno (a) y óxido de grafeno funcionalizado (b).

En estos análisis se aprecia para el material nanocompuesto por el óxido de grafeno la aparición de los elementos característicos de su formulación. Por otro lado, en el formado por el óxido de grafeno funcionalizado se observa la aparición del Silicio es debido al agente silano utilizado para el proceso de funcionalización, se observa también la presencia de Aluminio la cual se debe al proceso de preparación de las muestras.

4.2.4. Calorimetría de barrido diferencial modulado

En la fabricación de los polímeros termofijos una etapa fundamental es el proceso de curado al que son sometidos estos materiales, pues del dependen las propiedades finales del material, para esto una herramienta fundamental es la calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC).

Primeramente se verifico que mediante el proceso de curado provisto por el fabricante del agente de curado ^[66], no existiera un porcentaje de curado residual, dicha técnica es recomendada por Wei Xie miembro de TA Instruments ^[67]. Para esto se procedió a realizar el curado dentro del equipo, la cual consiste de dos etapas la primera a una temperatura de 80 °C por 2 h y la segunda a 125 °C por 3h. La primera se realiza con el fin de alcanzar la mayor reticulación posible y la segunda llamada pos-reticulación es con el fin de finalizar con el monómero residual en de la reacción, acabando con esto con la formación de la red de interconexiones. Posterior a este proceso de curado se aplica una rampa de calentamiento, en este caso de 3°C/min con el fin de observar alguna señal producida por una reticulación residual, además de que es posible calcular la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, para esto es necesario separar las señales de flujo de calor reversible y no reversible. En las Fig. 4.27 se muestran los resultados de la aplicación de esta metodología.

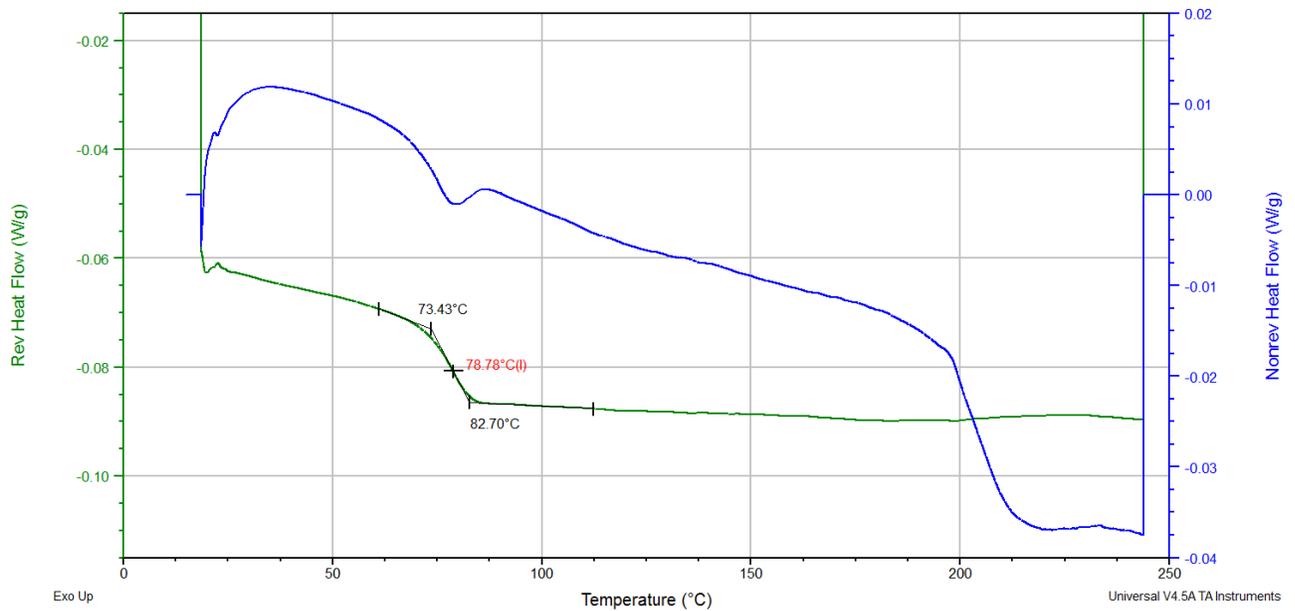


Fig. 4.27. Análisis MDSC de la resina epóxica DGEBA.

Se utilizó la señal de flujo de calor reversible, en donde se procedió a utilizar el software de TA Universal Analysis para calcular mediante el punto de inflexión de la curva el valor de la T_g , se obtuvo valor de 78.78 °C para la resina epóxica DGEBA, conforme al procedimiento anterior se obtuvo la señal de flujo de calor reversible de los materiales nanocompuestos preparados por los diferentes procedimientos de incorporación de nanopartículas, los comportamientos aparecen en la Fig. 4.28 y Fig. 4.29.

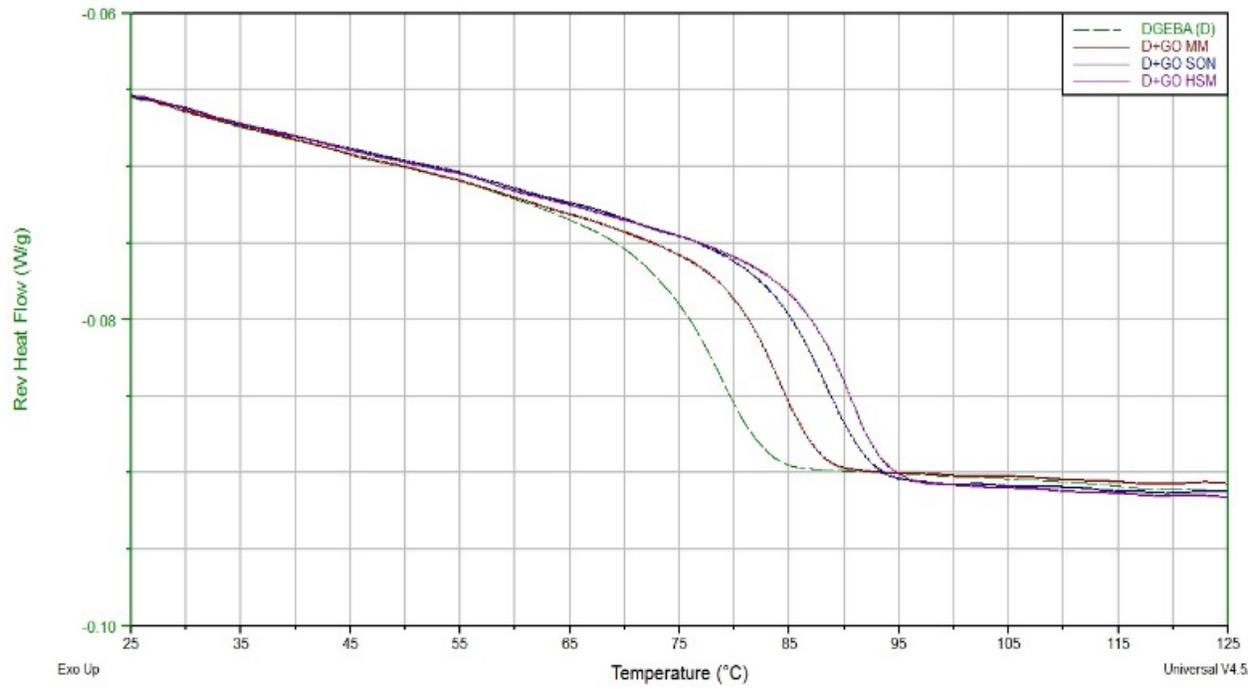


Fig. 4.28. Análisis MDSC del flujo de calor reversible de los materiales nanocompuestos con GO.

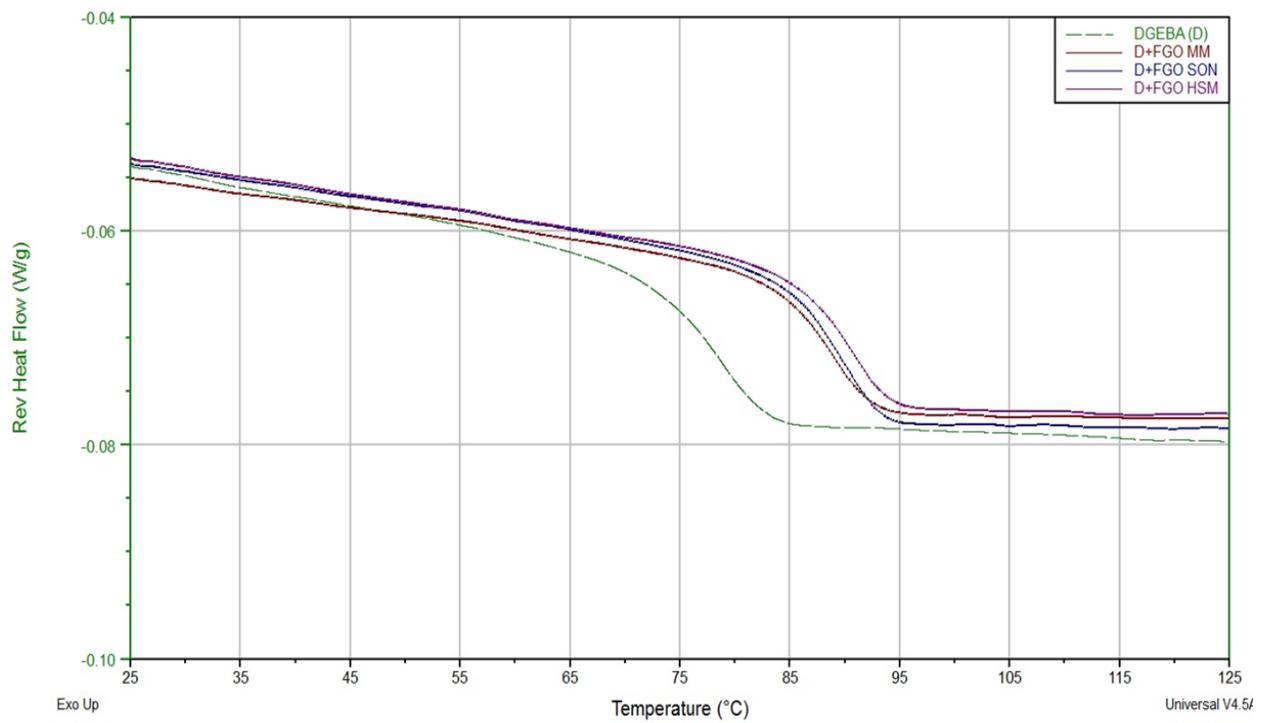


Fig. 4.29. Análisis MDSC del flujo de calor reversible de los materiales nanocompuestos con FGO.

Con esta información se calcularon las T_g de los materiales nanocompuestos preparados por los diferentes procedimientos de incorporación de nanopartículas, los resultados aparecen en la Fig. 4.30.

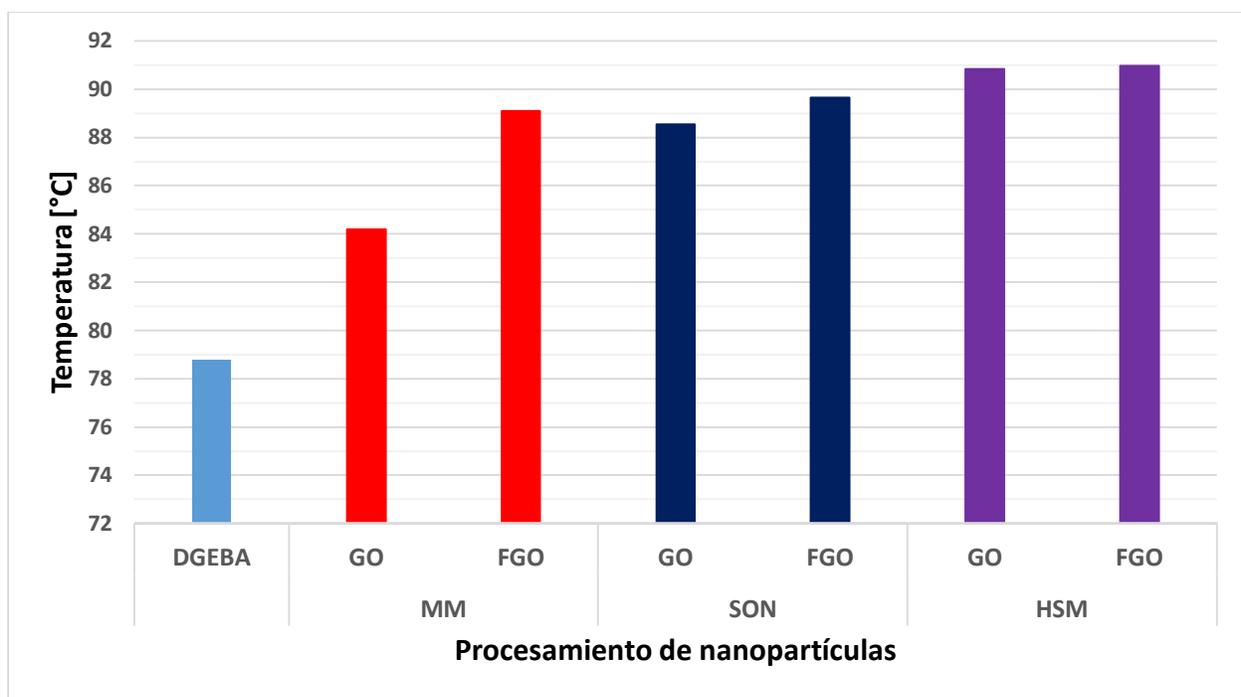


Fig. 4.30. Temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.

Se aprecia que con la adición de nanopartículas el valor de la T_g aumenta en todos los casos, además se ve que utilizando óxido de grafeno funcionalizado se alcanzan mejores resultados respecto al óxido de grafeno independientemente de la técnica de mezclado empleada. El valor de la T_g más alta de 90.98 °C se obtuvo mediante la utilización de óxido de grafeno funcionalizado y el método de procesamiento de alta tasa de corte.

Con la finalidad de estudiar el tipo de efecto catalítico de las nanopartículas en la reacción de entrecruzamiento se empleó un segundo tipo de análisis utilizado también por Farida Bensadoun

y colaboradores [65], en donde se emplearon las mezclas previo al proceso de curado, se procedió a realizar una rampa de calentamiento de 10 °C/min, el resultado de este análisis para los dos tipos de nanopartículas y diferentes métodos de procesamiento se ve reflejado en la Fig. 4.31 y Fig. 4.32.

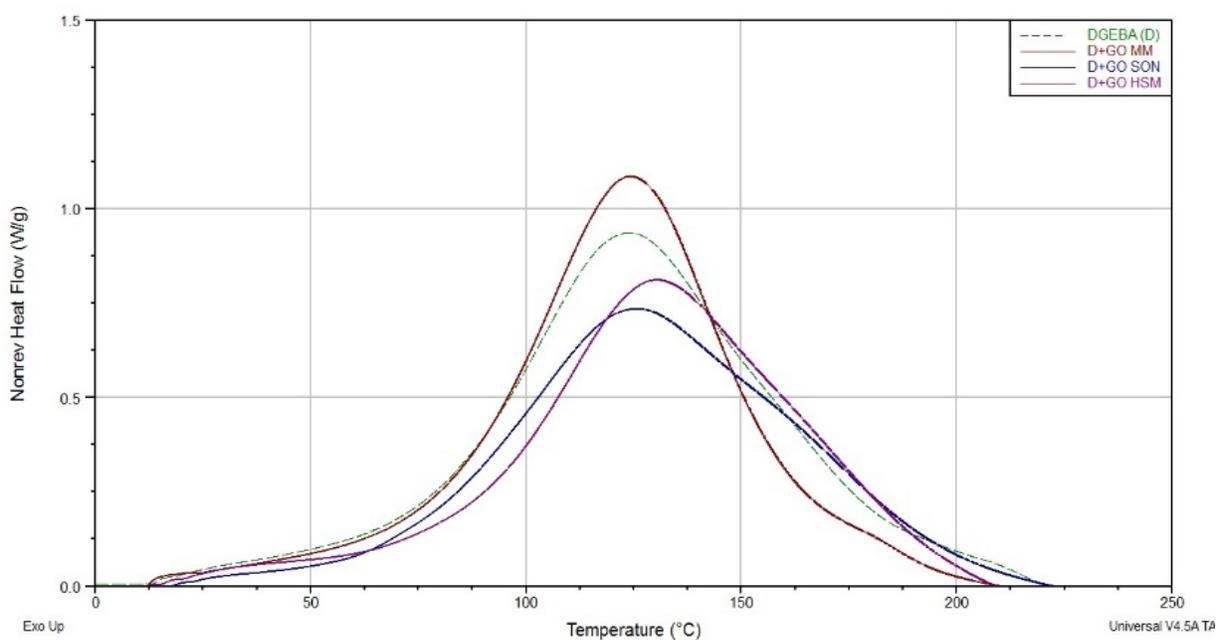


Fig. 4.31. Análisis MDSC del flujo de calor no reversible de los materiales nanocompuestos con GO.

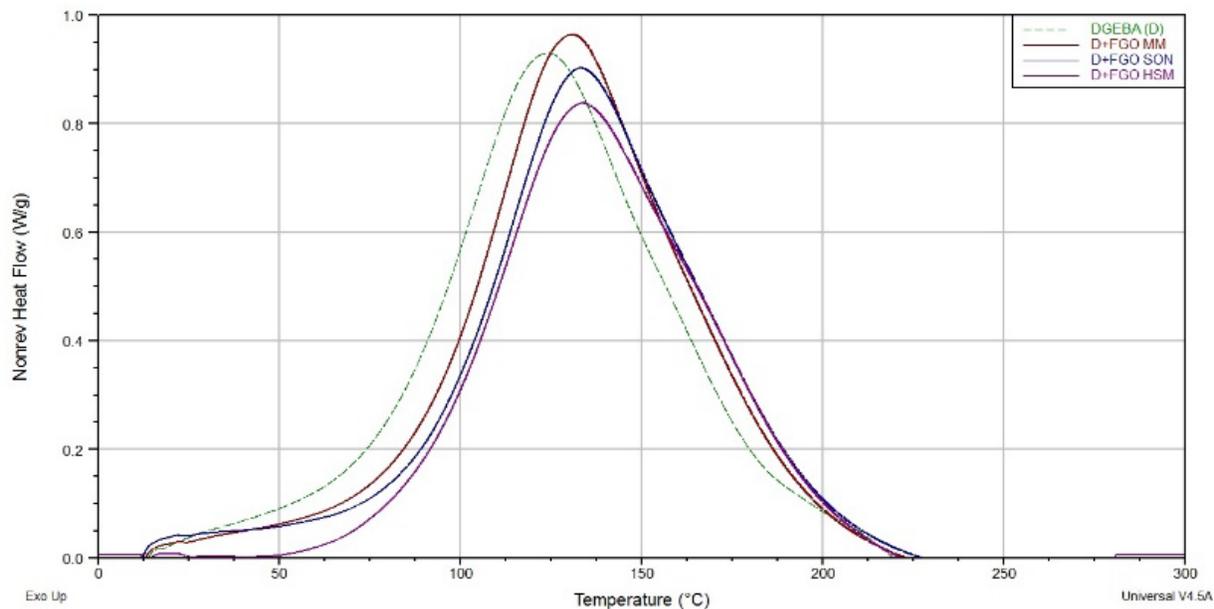


Fig. 4.32. Análisis MDSC del flujo de calor no reversible de los materiales nanocompuestos con FGO.

Con los resultados obtenidos en este tipo de análisis se procede a calcular mediante el software de TA Universal Analysis, el área bajo la curva lo que representa el cambio de entalpía (ΔH) para que se lleve a cabo la reacción de entrecruzamiento o entalpía de reacción, el resultado de dichos cálculos se muestra en la Fig. 4.33.

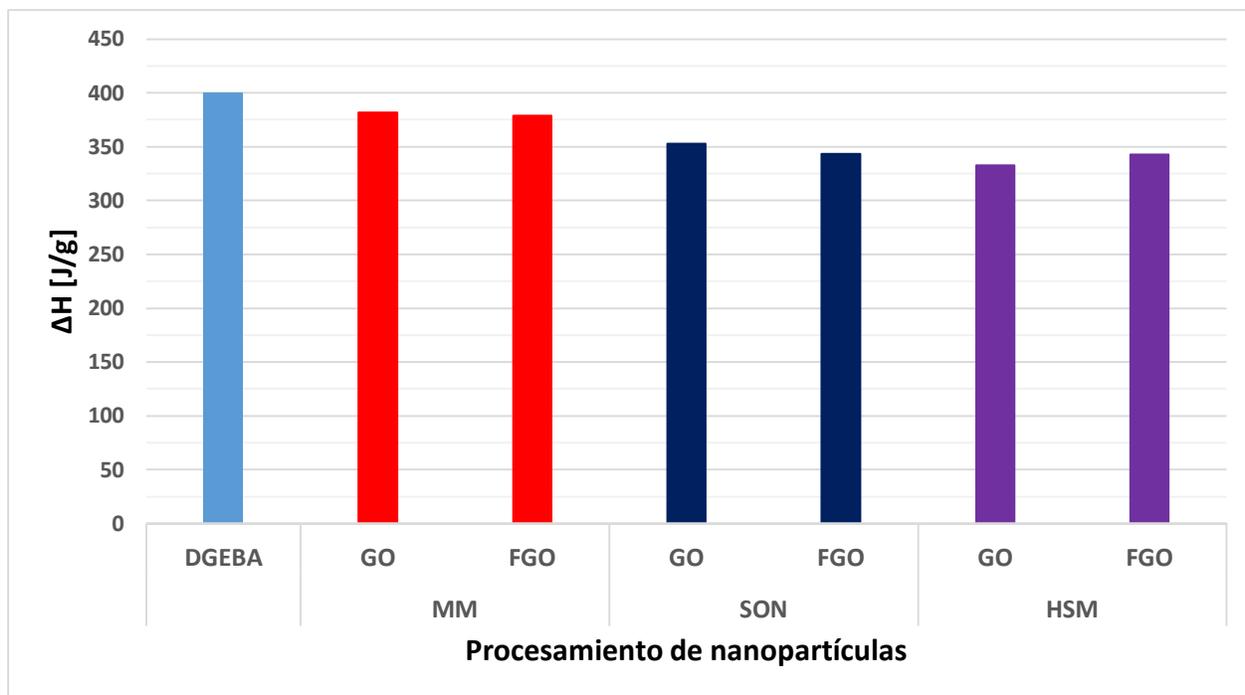


Fig. 4.33. Entalpia de reacción (ΔH) obtenidas mediante los diferentes procesos de incorporación de nanopartículas.

En los resultados se aprecia que con la adición de las nanopartículas de óxido de grafeno funcionalizado existe menor entalpia de reacción de 378.7 J/g en el mezclado con agitador magnético, 343.2 J/g utilizando sonicación y 342.5 J/g usando el mezclado con alta tasa de corte, lo que indica que se requiere menor energía para realizar el proceso de entrecruzamiento entre la resina epóxica y el agente de curado, esto se traduce como un efecto catalítico de las nanopartículas. Se observa también que utilizando un procesamiento de partículas de HSM se logran mejores resultados.

5. Conclusiones

La incorporación de nanopartículas de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado aunadas a una técnica de mezclado que propicie la mejor dispersión, en este caso el proceso por

mezclado de alta tasa de corte presentaron la temperatura de transición vítrea (T_g) más alta de todas las muestras con un valor de 90.98 °C en el caso del óxido de grafeno funcionalizado, valor muy cercano al presentado por el óxido de grafeno en este caso de 90.84 °C, valores considerables debido a que la resina epóxica presento valores de 78.78 °C, además este proceso de mezclado presento el mayor efecto catalítico al requerirse la menor entalpía de reacción (ΔH) con un valor de 332.5 J/g en este caso para el óxido de grafeno.

El proceso de funcionalización del óxido de grafeno ayuda en la interacción con la matriz del material nanocompuesto, esto representado mediante los resultados obtenidos en las propiedades de T_g y ΔH en donde se presentaron mejores propiedades para el óxido de grafeno funcionalizado, con excepción de la ΔH mostrada por el óxido de grafeno en el proceso de mezclado de alta tasa de corte, aunque con una diferencia no representativa.

El proceso de curado aplicado que consto de dos etapas de calentamiento asegura una reacción de entrecruzamiento completa, sin monómero residual de resina epóxica por reaccionar con el agente de curado, esto se comprobó mediante el flujo de calor no reversible para las muestras curadas dentro de un ambiente controlado, al no presentar entalpias de reacción asociadas al proceso de entrecruzamiento.

Mediante el estudio de las micrografías realizadas por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, con las cuales se estudiaron imágenes de los diferentes materiales nanocompuestos procesados por los diferentes métodos de mezclado, se pudieron apreciar aglomerados de 2.52 μm utilizando óxido de grafeno mediante el proceso de mezclado con agitación magnética. Además se observaron diferentes niveles de exfoliación en donde se aprecia una mejora por parte del mezclado por sonicación con respecto al alcanzado por el mezclado por agitación magnética. Para la obtención de las micrografías representativas del proceso de mezclado por alta tasa de corte y la utilización de óxido de grafeno funcionalizado, se ajustó el enfoque logrando obtener imágenes de las nanopartículas con un diámetro de 23 nm, para el óxido de grafeno.

Con el estudio del comportamiento reológico de las mezclas entre el agente de curado y las diferentes nanopartículas se utilizó el reómetro en modo rotacional, en el cual se varió la tasa de corte con el fin de representar el comportamiento de la viscosidad aparente. Con estos resultados utilizando primeramente óxido de grafeno se obtuvieron los tiempos de procesamiento y la

configuración requerida en el mezclado de alta de corte para lograr el grado máximo de dispersión representado por un aumento de la viscosidad en la zona de comportamiento Newtoniano, se observó para el mezclado por agitación magnética un tiempo necesario de 60 min con un valor de viscosidad de 0.0902 Pa•s para alcanzar el grado máximo de dispersión por esta técnica, el de sonicación fue de 90 min requiriendo un mayor tiempo pero logrando una dispersión mayor con un valor de viscosidad de 0.0923 Pa•s y la configuración número tres en el mezclado de alta tasa de corte con un valor de viscosidad de 0.1359 Pa•s, significativamente mayor al presentado por los métodos previos, en todos estos casos se utilizó la viscosidad aparente utilizando una tasa de corte de 1 s^{-1} .

Existió diferencia en el uso del óxido de grafeno funcionalizado con respecto a su precursor, demostrando que los grupos funcionales incorporados ayudan en la afinidad con el agente de curado, pues estos son capaces de realizar interconexiones, logrando viscosidades mayores en todos los casos, independiente de la técnica de mezclado utilizada. Se registraron valores de viscosidad utilizando esta nanopartícula en el mezclado por agitación magnética de 0.0923 Pa•s, en sonicación de 0.094 Pa•s y en el mezclado por alta tasa de corte de 0.148 Pa•s el cual representa el valor más alto alcanzado en las diversas mediciones.

En cuanto a la calidad de los materiales sintetizados los cuales fueron el óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado, se lograron obtener materiales de buena calidad respecto a los estándares marcados por diversos investigadores. En cuanto al número de capas se logró realizar la síntesis de 5-6 capas tanto en el óxido de grafeno como en el óxido de grafeno funcionalizado, esto relacionado con el índice de deformaciones y dominio grafitico (ID/IG) el cual fue de 1.12 en el óxido de grafeno y 1.05 en el óxido de grafeno funcionalizado. En cuanto a la aparición de grupos funcionales representativos de cada nanopartícula, se lograron observar grupos hidroxilo, carbonilo y epóxico característicos del óxido de grafeno, en cuanto al óxido de grafeno existieron cambios de intensidad y la aparición del enlace Si-O característico del agente de funcionalización utilizado para esta síntesis.

Bibliografía

[1] Urizar R. (2012). *Materiales de alto rendimiento para el sector más exigente*. Septiembre 3, 2015, Interempresas. Sitio web: <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/101083-Materiales-de-alto-rendimiento-para-el-sector-mas-exigente.html>

- [2] Martínez Arias, E. (2007). *Cinéticas de Cura del Sistema Diglicidil Éter de Bisfenoal A y Dietilenotriamina: Estudio comparativo de diferentes Análisis cinéticos y efecto de adición de Nanopartículas de Silica en la Cinética de cura*, 6-7. (Licenciatura). Universidad Industrial de Santander.
- [3] Díaz del Castillo Rodríguez, F. (2012). *Introducción a los nanomateriales*. Lecturas de Ingeniería, 20, 68-69. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] Antonelli, C. (2014). *Nanocomposites de Matriz Epoxi: Caracterización de la Interfase por Fluorescencia*, 4. (Doctorado). Universidad Carlos III de Madrid.
- [5] Garza Rodríguez, E.A. (2014). *Propiedades Mecánicas Dinámicas de nanopartículas termofijas*. (Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [6] Martínez Arias, E. (2007). *Cinéticas de Cura del Sistema Diglicidil Éter de Bisfenoal A y Dietilenotriamina: Estudio comparativo de diferentes Análisis cinéticos y efecto de adición de Nanopartículas de Silica en la Cinética de cura*, 3. (Licenciatura). Universidad Industrial de Santander.
- [7] Pla Giron, R. (2006). *Aplicación de polímeros conductores en pinturas de imprimación*, 21. Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM).
- [8] Anónimo. (2005). *Resina epoxi*. Septiembre 25, 2015, de Fundación Wikipedia, Inc. Sitio web: https://es.wikipedia.org/wiki/Resina_epoxi.
- [9] Pla Giron, R. (2006). *Aplicación de polímeros conductores en pinturas de imprimación*, 26-32. Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM).
- [10] Antonelli, C. (2014). *Nanocomposites de Matriz Epoxi: Caracterización de la Interfase por Fluorescencia*, 87-88. (Doctorado). Universidad Carlos III de Madrid.
- [11] Geim, A., & Novoselov, K. (2007). *The rise of graphene*. Nature Materials. 6(3), 183-191
- [12] Mermin, N. (1968). *Crystalline order in two dimensions*. Phys. Rev., 176, 250-254.
- [13] Venables, J., Spiller, G., & Hanbucken, M. (1984). *Nucleation and growth of films*. Rep. Prog. Phys., 47, 399-459.
- [14] Evans, J., Thiel, P., & Bartelt, M. (2006). *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds*. Surf. Sci. Rep. 61, 1-128.
- [15] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., & Firsov, A. (2004). *Electric field in atomically thin carbon films*. Science. 306, 666-669.
- [16] Geim, A., & Novoselov, K. (2007). *The rise of graphene*. Nat. Mater. 6, 183-191.
- [17] Meyer, J., Geim, A., Katsnelson, M., Novoselov, K., Booth, T., & Roth, S. (2007). *The structure of suspended graphene sheets*. Nature. 446, 60-63.

- [18] Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A., Novoselov, K., Booth, T., Stauber, T., Peres, N., & Geim, A. (2008). *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. *Science*. 320 (5881), 1308.
- [19] Balandin, A., Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., & Lau, C. (2008). *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. *Nano Letters*. 8 (3), 902-907.
- [20] Bolotin, K., Sikes, K., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. (2008). *Ultra-high electron mobility in suspended graphene*. *Solid State Communications*. 146 (9-10), 351-355.
- [21] Lee, C., Wei, X., Kysar, J., & Hone, J. (2008). *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. *Science*. 321 (5887), 385-388.
- [22] Geim, A., & MacDonald, A. (2007). *Graphene: Exploring carbon flatland*. *Phys. Today*. 60, 35-41.
- [23] Kim, K., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S., Kim, K., Ahn, J., Kim, P., Choi, J., & Hong, B. (2009). *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. *Nature*. 457, 706-710.
- [24] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M., & Kong, J. (2009). *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. *Nano Lett.* 9, 30-35.
- [25] Sutter, P., Flege, J., & Sutter, E. (2008). *Epitaxial graphene on ruthenium*. *Nat. Mater.* 7, 406-411.
- [26] Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., & Yu, G. (2009). *Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties*. *Nano Lett.* 9, 1752-1758.
- [27] Stankovich, S., Piner, R., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S., & Ruoff, R. (2006). *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*. *J. Mater. Chem.* 16, 155-158.
- [28] Li, D., Muller, M., Gilje, S., Kaner, R., & Wallace, G. (2008). *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. *Nat. Nanotechnol.* 3, 101-105.
- [29] Bourlinos, A., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T., & Athanasios, K. (2009). *Liquid-Phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes*. *Small*. 5, 1841-1845.
- [30] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F., Sun, Z., De, S., McGovern, I., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y., Boland, J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A., & Coleman, J. (2008). *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. *Nat. Nanotechnol.* 3, 563-568.
- [31] De, S., King, P., Lotya, M., O'Neill, A., Doherty, E., Hernandez, Y., Duesberg, G., & Coleman, J. (2010). *Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions*. *Small*. 6, 458-464.

- [32] Coleman, J. (2009). *Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene*. Adv. Funct. Mater. 19, 3680-3695.
- [33] Ruess, G., (1947). *Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd)*. Monatshefte für chemie. 76 (3-5), 381-417.
- [34] Scholz, W., (1969). *Betrachtungen zur struktur des graphitoxids*. Z. Anorg. Allg. Chem. 369 (3-6), 327-340.
- [35] Nakijima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R., (1988). *A new structure model of graphite oxide*. Carbon. 26 (3), 357-361.
- [36] Nakijima, T., Matsuo, Y., (1994). *Formation process and structure of graphite oxide*. Carbon. 32 (3), 469-475.
- [37] Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J., (1998). *Structure of graphite oxide revisited*. Journal of physical chemistry B. 102 (23), 4477-4482.
- [38] Hofmann, U., & Holst, R., (1939). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 754-771.
- [39] Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I., (2006). *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*. Chemistry of materials. 18 (11), 2740-2749.
- [40] Langley, L., Villanueva, D., & Fairbrother, D., (2006). *Quantification of surface oxides on carbonaceous materials*. Chemistry of materials. 18 (1), 169-178.
- [41] Dobelle, W., & Beer, M., (1968). *Chemically cleaved graphite support films for electron microscopy*. Journal of Cell Biology. 39 (3), 733-735.
- [42] Boehm, H., Clauss, A., Fischer, G., & Hofmann, U., (1962). *Das absorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*. Z Anorg Allgem Chem. 316, 119-127.
- [43] Stankovich, S., Dikin, D., Piner, R., Kohlhaas, K., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S., & Ruoff, R., (2007). *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon. 45 (7), 1558-1565.
- [44] Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimmer, E., Stach, E., Piner, R., Nguyen, S., & Ruoff, R., (2006). *Graphene-based composite materials*. Nature. 442 (7100), 282-286.
- [45] Shin, H., Kim, K., Benayad, A., Yoon, S., Park, H., Jung, I., Jin, M., Jeong, H., Kim, J., Choi, J., & Lee, Y., (2009). *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*. Advanced Functional Materials. 19 (12), 1987-1992.
- [46] Fernández, M., Guardia, L., Paredes, J., Villar, S., Solís, P., Martínez, A., & Tascón, J., (2010). *Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions*. Journal of Physical Chemistry C. 114 (14), 6426-6432.

- [47] Jung, I., Vaupel, M., Pelton, M., Pinery, R., Dikin, D., Stankovich, S., An, J., & Ruoff, R., (2008). *Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry*. Journal of Physical Chemistry C. 112 (23), 8499-8506.
- [48] Zhu, Y., Stoller, M., Cai, W., Velamakanni, A., Piner, R., Chen, D., & Ruoff, R., (2010). *Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets*. ACS Nano. 4 (2), 1227-1233.
- [49] Ju, H., Huh, S., Choi, S., & Lee, H., (2010). *Structures of thermally and chemically reduced graphene*. Materials Letters. 64 (3), 357-360.
- [50] Akhavan, O., & Ghaderi, E., (2009). *Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation*. Journal of Physical Chemistry C. 113 (47), 20214-20220.
- [51] Akhavan, O., (2011). *Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol*. Carbon. 49 (1), 11-18.
- [52] Antonelli, C. (2014). *Nanocomposites de Matriz Epoxi: Caracterización de la Interfase por Fluorescencia*, 5-7. (Doctorado). Universidad Carlos III de Madrid.
- [53] Sigma-Aldrich. (2016). 282863 - Graphite. Enero, 2016. Sigma-Aldrich. Sitio web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282863?lang=es®ion=MX>
- [54] Fermont. (2016). *Catálogo de Productos*. Edición 10. Productos Químicos Monterrey. 20, 88, 89. Sitio web: <http://www.pqm.com.mx/assets/catalogo-pqm-2014-r3c-b.pdf>
- [55] Sigma-Aldrich. (2016). 440167 - (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane. Sigma-Aldrich. Sitio web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440167?lang=es®ion=MX>
- [56] Sigma-Aldrich. (2016). D3415 – Bisphenol A diglycidyl ether. Sigma-Aldrich. Sitio web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d3415?lang=es®ion=MX>
- [57] Huntsman. (2016). *Jeffamine® T-403 Polyetheramine*. Enero, 2016. Huntsman. Sitio web: <http://www.huntsman.com>
- [58] Li, Z., Wang, R., Young, R.J., Deng, L., Yang, F., Hao, L., Jiao, W., Liu, W., (2013). *Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites*. Polymer. 54, 6437-6446.
- [59] Dai, Z., Wang, K., Li, L., Zhang, T., (2013). *Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene with Microwave*. International Journal of Electrochemical Science. 8, 9384-9389.
- [60] Li, Z, Young, R., Wang, R., Yang, F., Hao, L., Jiao, W., Liu, W., (2013). *The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites*. Polymer. 54, 581-5829.
- [61] Afanador, P. (2008). *Funcionalización de óxido de silicio a partir de agentes acoplantes tipo silano*, 13. (Licenciatura). Universidad Industrial de Santander.

- [62] Wan, Y., Tang, L., Gong, L., Yan, D., Li, Y., Wu, L., Jiang, J., Lai, G., (2013). *Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties*. Carbon. 69, 467-480.
- [63] Pérez, A. (2013). *Influencia de la etapa de exfoliación en el proceso de obtención de óxidos de grafeno a partir de diferentes grafitos*, 39-42. (Maestría). Universidad de Oviedo.
- [64] Martino, C., Gardey, M., Lascalea, G., Romanelli, G., Vázquez, P., (2008). *Síntesis de nanosilices funcionalizadas para su aplicación como fillers en adhesivos*. CONAMET/SAM-2008.
- [65] Bensadoun, F., Kchit, N., Billotte, C., Trochu, F., Ruiz, E., (2011). *A Comparative Study of Dispersion Techniques for Nanocomposite Made with Nanoclays and an Unsaturated Polyester Resin*, Journal of Nanomaterials. 2011, 1-12.
- [66] Burton, B., Alexander, D., Klein, H., Garibay, A., Pekarik, A., Henkee, C., (2005). *Epoxy formulations using Jeffamine® Polyetheramines*, Huntsman.
- [67] Xie, W. *Applications of thermal analysis in polymer and composites characterization*, TA Instruments.