



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Querétaro

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE QUERÉTARO

INDUCCIÓN DE LA FASE β EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON
NANOPLAQUETAS DE GRAFENO Y GRAFENO MODIFICADAS CON
ÁCIDO PIMÉLICO

TESIS

Que para obtener el Grado de:
MAESTRO EN INGENIERÍA

presenta

HÉCTOR EDUARDO GUTIÉRREZ PÁRAMO

Dirigida por:

Dra. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
Dr. ARMANDO ALMENDÁREZ CAMARILLO
Dr. CARLOS VELASCO SANTOS

NOVIEMBRE DE 2019





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Querétaro



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Querétaro
División de Posgrado e Investigación

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Querétaro, Qro., **30 de Octubre del 2019**
DIV. DE EST. POSG. E INV.
DEPI-240/2019

GUTIERREZ PARAMO HECTOR EDUARDO
ESTUDIANTE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento para Exámenes Profesionales de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica, se le autoriza la impresión de la Tesis, para obtener el Grado de MAESTRIA EN INGENIERÍA, titulada:

"INDUCCIÓN DE LA FASE B EN POLIPROPILENO ISOTACTICO CON NANOPLAQUETAS DE GRAFENO Y GRAFENO MODIFICADAS CON ACIDO PIMELICO"

Para el correspondiente Examen de Grado.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"la tierra será como sean los hombres"

MA. DEL CONSUELO ALCÁNTARA TÉLLEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



C.C.P.. Archivo
MCAT/mrr*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P. 76000, Querétaro, Qro., México
Plantel Centro tel. 01(442) 2274400, Ext. 4421 e-mail: depin@mail.itq.edu.mx
Plantel Norte tel. 01(442) 2435554

www.tecnm.mx / www.itq.edu.mx



Reg. No. 3019/01



Santiago de Querétaro, Qro. 14 de noviembre del 2019.

El que suscribe, egresado de la MAESTRÍA en INGENIERIA; de manera libre y voluntaria autorizo al Centro de Información del Instituto Tecnológico de Querétaro a difundir la obra de mi autoría con el Título del trabajo INDUCCIÓN DE LA FASE β EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON NANOPLAQUETAS DE GRAFENO Y GRAFENO MODIFICADAS CON ÁCIDO PIMÉLICO. Para fines académicos, científicos y tecnológicos, mediante formato CD-ROM o digital, desde Internet, Intranet y en general cualquier formato conocido o por conocer.

Dicha obra estará disponible al estudiantado de esta Institución a partir del 14 de noviembre de 2019, fecha en la cual se puede difundir la obra.

Postulante: HÉCTOR EDUARDO GUTIÉRREZ PÁRAMO

No. de Control: M17142632

Correo electrónico: hector.gutierrezparamo@hotmail.com

Título de la obra: INDUCCIÓN DE LA FASE β EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON NANOPLAQUETAS DE GRAFENO Y GRAFENO MODIFICADAS CON ÁCIDO PIMÉLICO

Área del conocimiento: Materiales

Palabras clave de la obra: polipropileno isotáctico, agente β nucleante, cristalización isotérmica, oxido de grafeno, nanoplaquetas de grafeno, cristal β

Hector Gte Paramo
Hector Eduardo Gutierrez Paramo

NOMBRE Y FIRMA



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
COORDINACIÓN DE POSGRADO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE TESIS

Santiago de Querétaro, Qro. a 23 de Septiembre de 2019

Ing. Ma. Consuelo Alcántara Téllez
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación
Instituto Tecnológico de Querétaro
PRESENTE.

Nos permitimos hacer de su conocimiento, que después de haber procedido a la revisión y evaluación rigurosa y detallada de la Tesis del (de la) C.

ING. Héctor Eduardo Gutiérrez Páramo

Cuyo título es: Inducción de la fase B en polipropileno isotáctico con
nanoplaquetas de grafeno y grafeno modificados con
ácido pirrólico

Este jurado considera Aprobada dicha Tesis y se le notifica que el tesista puede continuar con los trámites correspondientes para obtener el Grado de Maestría.

Sin más por el momento, nos despedimos de usted.

Atentamente,

Comité Tutorial

Ana Laura Martínez Hernández
DIRECTOR(A)

Armando Almendarez Camarillo
CODIRECTOR(A)

Carlos Velasco Santos
ASESOR(A)

c. c. p. Presidente comité tutorial
Expediente del alumno
alumno





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Querétaro

INDUCCIÓN DE LA FASE β EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON NANOPLAQUETAS DE GRAFENO Y GRAFENO MODIFICADAS CON ÁCIDO PIMÉLICO

Resumen

Por: Héctor Eduardo Gutiérrez Páramo

Promover la fase cristalina β en un polímero semicristalino como el polipropileno isotáctico (iPP) con un agente nucleante depositado en sustratos de materiales grafénicos oxidados (óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno) por métodos químicos convencionales y alternativos como la radiación microondas son el tema central de esta investigación. Para llevar a cabo lo anterior, se obtuvo óxido de grafeno (OG) a través del método de Hummers modificado y su posterior funcionalización química con ácido pimélico (OG-f). La oxidación de nanoplaquetas de grafeno (NP) por su parte fue llevada a cabo por radiación microondas usando peróxido de hidrógeno y su posterior funcionalización (NPO-f). Con la finalidad de evidenciar la funcionalización de ambas estructuras grafénicas se utilizaron técnicas de espectroscopía de infrarrojo y Raman. Para confirmar la funcionalización se utilizó la difracción de rayos X y mediante la microscopía de transmisión de electrones se observaron los cambios en la morfología. La incorporación de los materiales grafénicos oxidados y funcionalizados fueron incorporados a la matriz de iPP en concentraciones teóricas de 0.05, 0.5 y 1 % en peso mediante el mezclado en fundido con una extrusora. Se determinó el contenido de las fases presentes en el nanocomposito a través de DSC y para apoyar el comportamiento polimórfico del iPP únicamente en las muestras funcionalizadas se utilizó WAXS. Finalmente, las propiedades viscoelásticas de los nanocompositos fueron evaluadas a través de DMA, demostrando que las nanoplaquetas funcionalizadas en la matriz de iPP se obtiene una mayor resistencia al impacto.

Dirigida por:

Dra. Ana Laura Martínez Hernández

Dr. Armando Almendárez Camarillo

Dr. Carlos Velasco Santos



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Querétaro

Para mi mamá por todo su amor y cariño.

Para mis amadas sobrinas Émily y Génesis

A mi familia que están conmigo en los malos y buenos momentos

Agradecimientos

A la **Dra. Ana Laura Martínez Hernández** y al **Dr. Carlos Velasco Santos** por permitirme pertenecer a su grupo de investigación, por su apoyo en la realización del proyecto y comentarios muy acertados en la revisión de éste trabajo.

Al **Dr. Armando Almendárez Camarillo** por las facilidades otorgadas para el uso del equipo, así como la discusión de resultados generados. Aún más por su apoyo y confianza.

A la **Dra. Marina Vega** por su colaboración en mediciones de difracción de Rayos X

A la **Dra. Genoveva Hernández Padrón** por su apoyo brindado para pruebas de Raman

A la **Dra. María Lourdes Palma Tirado** por la realización de experimentos TEM

Al **Dr. José Manuel Mata Padilla** por las mediciones de WAXS que ayudaron a enriquecer este trabajo

Al equipo de laboratorio de Materiales y Nanotecnología del ITQ.

A **Lucero** que durante en esta etapa de aprendizaje me brindó su apoyo y motivación

Índice

Índice.....	I
Índice de figuras.....	III
Índice de tablas.....	V
Nomenclatura.....	VI
Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	3
1.1 Polipropileno.....	3
1.1.1 Polimorfismo del Polipropileno Isotáctico (iPP).....	5
1.1.2 Propiedades del β -iPP.....	9
1.2 Estructura esferulítica y lamelar.....	9
1.3 Cristalización.....	11
1.4 Agentes nucleantes β	12
1.4.1 Agentes nucleantes β soportados.....	14
1.5 Grafeno.....	16
1.5.1 Óxido de grafeno.....	18
1.6 Nanoplaquetas de grafeno.....	21
1.7 Nanocompositos de iPP/materiales grafénicos.....	23
2. Materiales y métodos.....	26
2.1 Materiales.....	26
2.2 Parte experimental.....	26
2.2.1 Síntesis de óxido de grafeno.....	26
2.2.2 Síntesis para la oxidación de nanoplaquetas de grafeno.....	27
2.2.3 Funcionalización del óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno oxidadas con ácido pimélico.....	27
2.2.4 Obtención de nanocompositos mediante mezclado en fundido.....	28
2.2.5 Obtención de las probetas a través de inyección.....	29
2.2.6 Obtención de las probetas a través de un baño de glicerina.....	30

2.3 Técnicas de caracterización de los materiales.....	32
2.3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	33
2.3.3 Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM).....	35
2.3.4 Espectroscopía Raman.....	36
2.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	37
2.3.6 Dispersión de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXS).....	37
2.3.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	39
3. Resultados.....	41
3.1 Funcionalización del óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno oxidadas.....	41
3.1.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja.....	41
3.1.2 Espectroscopía Raman.....	46
3.1.3 Análisis de Difracción de Rayos X.....	49
3.1.4 Microscopía de Transmisión de Electrones.....	53
3.2 Caracterización de los nanocompositos.....	55
3.2.1 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	55
3.2.1.1 Cristalización isotérmica en inyectora de plástico para la obtención de probetas.....	55
3.2.1.2 Cristalización Isotérmica en baño de glicerina para la obtención de probetas.....	57
3.2.2 Análisis de Difracción de Rayos X en Ángulos amplios (WAXD).....	62
3.2.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	64
3.2.3.1 Módulo de almacenamiento	64
3.2.3.2 Factor de pérdida ($\tan \delta$)	68
3.2.3.3 Módulo de pérdida.....	72
Conclusiones.....	76
Referencias.....	77

Índice de Figuras

Figura 1.1. a) Conformación Isotáctica, b) Sindiotáctica y c) Atáctica del Polipropileno Isotático.....	4
Figura 1.2. Estructura jerárquica de una esferulita.....	10
Figura 1.3 Nucleación (izquierda) y crecimiento de cristales (derecha).....	12
Figura 1.4. Arreglos de compuestos de coordinación entre un metal (M) y un ion carboxilato.....	16
Figura 1.5. Estructura hexagonal del grafeno.....	17
Figura 1.6 Formación del heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) en presencia de un ácido fuerte.....	19
Figura 1.7 Mecanismo propuesto para la obtención del óxido de grafeno	19
Figura 1.8. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno.....	21
Figura 2.1 Esquema del equipo empleado en la obtención de los nanocompositos.....	29
Figura 2.2 Perfil de temperatura de la cristalización isotérmica.....	30
Figura 2.3 Difracción de rayos X cuando llega a un cristal.....	34
Figura 2.4 Dispersión de rayos X en ángulos, R es la distancia muestra-detector	38
Figura 3.1. Espectro FT-IR correspondiente a la aparición de grupos oxigenados en las láminas de grafeno.....	41
Figura 3.2 Espectro FT-IR del ácido pimélico	43
Figura 3.3 Funcionalización del óxido de grafeno.....	44
Figura 3.4 Funcionalización de nanoplaquetas de grafeno.....	45
Figura 3.5 Espectros Raman grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno.....	47
Figura 3.6 Movimiento de carbonos en el modo D y G.....	48
Figura 3.7 Espectros Raman nanoplaquetas blanco, nanoplaquetas oxidadas y nanoplaquetas funcionalizadas.....	49
Figura 3.8 Patrón de difracción de rayos X del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno funcionalizado.....	51

Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos X de las nanoplaquetas, nanoplaquetas oxidadas y nanoplaquetas funcionalizadas.....	53
Figura 3.10 Micrografías TEM de a) OG y b) OG-f.....	54
Figura 3.11 Micrografías TEM de a) NPO y b)NPO-f.....	55
Figura 3.12 Endotermas de fusión de 0.05, 0.5 y 1 % de nanoplaquetas funcionalizadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 130 °C en inyección.....	56
Figura 3.13 Endoterma de fusión de 0.05 % nanoplaquetas funcionalizadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 130 °C en baño de glicerina.....	58
Figura 3.14 Endotermas de fusión de 0.05, 0.5 y 1 % de nanoplaquetas funcionalizadas y oxidadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 120 °C.....	61
Figura 3.15 Endotermas de fusión de 0.05, 0.5 y 1 % de óxido de grafeno funcionalizado y oxidado/iPP después de una cristalización isotérmica a 120 °C.....	61
Figura 3.16 Patrones de difracción del iPP blanco, nanocompositos de NPO/iPP, NPO-f/iPP, OG/iPP, OG-f/iPP.....	63
Figura 3.17 Módulo de almacenamiento para iPP, variando el porcentaje en peso de a) OG y b) NPO.....	65
Figura 3.19 Módulo de almacenamiento para iPP, variando el porcentaje en peso de a) OG-f y b) NPO-f.....	68
Figura 3.19 Factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de iPP y nanocompositos de a) OG y b) OG-f.....	71
Figura 3.20 Factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de iPP y nanocompositos de a) NPO y b) NPO-f.....	72
Figura 3.21 Módulo de pérdida de iPP y nanocompositos de a) OG y b) OG-f.....	75
Figura 3.22 Módulo de pérdida de iPP y nanocompositos de c) NPO y d) NPO-f.....	75

Índice de tablas

Tabla 1.1. Propiedades de α y β iPP	9
Tabla 1.2 Nanoplaquetas de grafeno según el número de láminas.....	23
Tabla 2.1 Materiales utilizados.....	26
Tabla 2.2 % en peso de las muestras y nomenclatura utilizada.....	31
Tabla 3.1. Valores de $\Delta = v_{asim} - v_{sim}$ para tipos de coordinación entre un catión metálico bivalente y un ion carboxilato.....	46
Tabla 3.2 Parámetros estructurales de los materiales de carbono.....	50
Tabla 3.3 Temperatura de fusión, cristalinidad y contenido de cristal β en iPP con contenidos de NPO, NP-f, OG y OG-f.....	60
Tabla 3.4 Valores de K_{β} de iPP blanco y nanocompositos.....	63
Tabla 3.5 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f.....	66
Tabla 3.6 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f.....	70
Tabla 3.7 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f.....	73

Nomenclatura

AP	Ácido Pimélico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
iPP	Polipropileno isotáctico
K_{β}	Contenido de cristal β
NP	Nanoplaquetas blanco
NPO	Nanoplaquetas de grafeno oxidadas
NPO-f	Nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas
OG	Óxido de grafeno
OG-f	Óxido de grafeno funcionalizado
OGr	Óxido de grafeno reducido
POM	Microscopía Óptica Polarizada
SAXS	Difracción de Rayos X en Ángulos Bajos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
TEM	Microscopía de transmisión de electrones
WAXD	Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios
2D	dos dimensiones



Introducción

Los plásticos base carbono han desempeñado un papel importante en la vida cotidiana durante los últimos ochenta años aproximadamente. Debido a la versatilidad de sus propiedades, estos plásticos se utilizan en diversos campos y sectores industrias tales como: medicina, deportes, ocio, entre otros. En 2015 la demanda mundial de polipropileno fue de 60 millones de toneladas, siendo el segundo polímero más utilizado y se espera que esta demanda se duplique para el 2030 (Kukackova O. et al., 2017). Según el informe anual de la Asociación de Fabricantes Europeos de Plásticos el sector europeo es de los mayores consumidores de polipropileno, dejando atrás al polietileno de baja y alta densidad en 2016 con un uso del 19.3, 17.5 y 12.3 % respectivamente. Esta demanda del polipropileno es consecuencia de sus propiedades mecánicas y fácil procesamiento. En la Figura 1.1 se ilustra la demanda de plásticos en el mercado europeo en el 2017 de acuerdo a su uso. El polipropileno isotáctico (iPP) es un material que presenta polimorfismo con tres diferentes tipos de cristales: monoclinico (cristal α), trigonal (cristal β) y triclínico (cristal γ), cristalizando comercialmente en la forma α que se utiliza en diversas áreas, tales como aplicaciones en el hogar, partes automotrices, construcción y aplicaciones industriales, sin embargo estas aplicaciones se ven limitadas debido a su baja resistencia al impacto y bajo módulo de Young (Yan H. et al., 2009). La fase cristalina α presenta propiedades específicas como la elasticidad y rigidez o dureza y resistencia al impacto de la fase β . Lo que traería consigo al promover la forma β en el iPP ampliar las aplicaciones del iPP.

La fase β ha sido promovida por estrés mecánico, la modificación en la temperatura de cristalización (T_c), el empleo de arcillas naturales y por el uso de agente nucleantes específicos. Sin embargo, se ha demostrado que el uso de agentes nucleantes derivados de ácidos dicarboxílicos han sido los más eficientes y selectivos. Varios estudios recientes se han centrado en la modificación del iPP mediante la deposición de pimelatos de calcio en sustratos.



Desde el año 2004, cuando los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar del grafito “hojas” sencillas de grafeno, alrededor del mundo se han incrementado las investigaciones y publicaciones acerca de los métodos de oxidación, análisis de sus propiedades y de la gran gama de aplicaciones de este. Además, el costo de producción del grafeno es muy bajo en comparación con otros nanomateriales a base de carbono. Por lo tanto, ha habido un interés creciente en la comunidad científica por investigar diferentes aspectos, especialmente la modificación superficial del grafeno. La funcionalización y dispersión de láminas de grafeno son de crucial importancia en sus aplicaciones.

El óxido de grafeno (OG) ha sido ampliamente utilizado como material de partida para la síntesis de grafeno, existen diferentes métodos para la producción de OG a partir de grafito natural; El método de Hummers modificado es muy fructífero en la preparación de OG, durante esta oxidación se logra la introducción de distintos grupos funcionales con oxígeno, como son grupos epoxi, hidroxilo y ácido carboxilo, los cuales pueden ser aprovechados para llevar a cabo distintos tipos de reacción sobre las hojas de óxido de grafeno. En particular, en esta investigación se centra en el anclaje de un agente nucleante β sobre los grupos hidroxilo, ácido carboxílico, epóxido, de dos estructuras grafénicas que se diferencian en base al número de láminas. Primeramente, se busca este anclaje al OG con el fin de mejorar la dispersión del OG y la promoción del cristal β -iPP. Por otro lado, la segunda parte de este proyecto se centra en la oxidación de nanoplaquetas de grafeno vía radiación microondas con un agente oxidante no agresivo (peróxido de hidrógeno, H_2O_2), esta propuesta de oxidación permite mejoras en comparación con los métodos químicos convencionales, tanto así que reacciones que duraban días o la contaminación generada los por gases de reacción con la radiación microondas puede llevarse a cabo en minutos y sin producir contaminantes. Las nanoplaquetas de grafeno consisten en láminas de grafeno apiladas sin llegar a la estructura del grafito. Finalmente, la última parte de este proyecto se enfoca en la funcionalización de las nanoplaquetas de grafeno oxidadas con la molécula orgánica capaz de inducir cristales β . Por lo tanto, se estudiará la influencia de ambas estructuras que poseen los materiales grafénicos sobre la matriz de iPP, sino también como es que las síntesis de oxidación de ambos materiales pueden influir en los sitios activos de anclaje del agente nucleante que influyen directamente sobre la cantidad del cristal β .



1. Antecedentes

1.1 Polipropileno Isotáctico

Polipropileno (PP) es un polímero termoplástico semicristalino, perteneciente al grupo de las poliolefinas, utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen embalaje de alimentos, ropa, equipos de laboratorio, componentes de automóviles entre otras, por esta razón el PP es considerado como uno de los productos termoplásticos que tienen un desarrollo importante en el futuro.

Adicionalmente, el PP tiene una alta resistencia al ataque químico porque está compuesto principalmente de átomos de carbono e hidrógeno. La hidrofobicidad del PP le permite resistir el ataque químico de disolventes polares, como los que se encuentran en: limpiadores, agentes humectantes y alcoholes. La sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo en cada segundo átomo de carbono de la cadena principal del polímero restringe la rotación de las cadenas, produciendo un material más resistente, aunque menos flexible. Los grupos metilo de las cadenas también aumentan la temperatura de transición vítrea y, por esa razón, el polipropileno tiene mayores temperaturas de fusión y de deflexión térmica que el polietileno. Sin embargo, el PP se ve fácilmente afectado por la presencia de hidrocarburos líquidos o solventes clorados que pueden causar agrietamiento o hinchazón, como ocurre con el ácido nítrico caliente o el sulfúrico que producen degradación química (González C. et al., 2018).

El polipropileno isotáctico (iPP) es el más utilizado comercialmente, los grupos metilo están dispuestos en el mismo lado de la cadena principal del polímero; debido a esta matriz regular y repetitiva tiene un alto grado de cristalinidad. Este arreglo se puede lograr a través de catalizadores estereoespecíficos. Por otro lado, en la conformación sindiotáctica (sPP), los grupos metilo están colgando alternativamente a la cadena. La ruta fundamental para obtener este tipo de polipropileno es la utilización de un catalizador de metalloceno. Debido a la configuración de sus grupos metilo, el polipropileno sindiotáctico exhibe mayor elasticidad y respecto al material isotáctico. En el polipropileno sindiotáctico existen tres conformaciones de cadena para ser cristalizado en contraste con el polipropileno isotáctico donde se observa exclusivamente una, con hélice H3₁, las conformaciones de la estructura molecular del sPP incluyen cuatro modificaciones cristalinas dando lugar a distintos modos de empaquetamiento.

Estos modos de empaquetado serán diferentes y las morfologías cristalinas supramoleculares de sPP serán muy distintas al iPP. De esta manera la estructura regular de iPP favorece el empaquetamiento de las cadenas de tal forma que pueden acomodarse entre sí con una atracción intermolecular estable (Karger K. 1999).

Finalmente, en el polipropileno atáctico (aPP), los grupos metilo se encuentran aleatoriamente en la cadena principal del polímero y se encuentran comúnmente en un porcentaje inferior al 2% en la síntesis de iPP. La Figura 1.1 muestra el ordenamiento de los grupos metilo en las diferentes configuraciones del polipropileno.

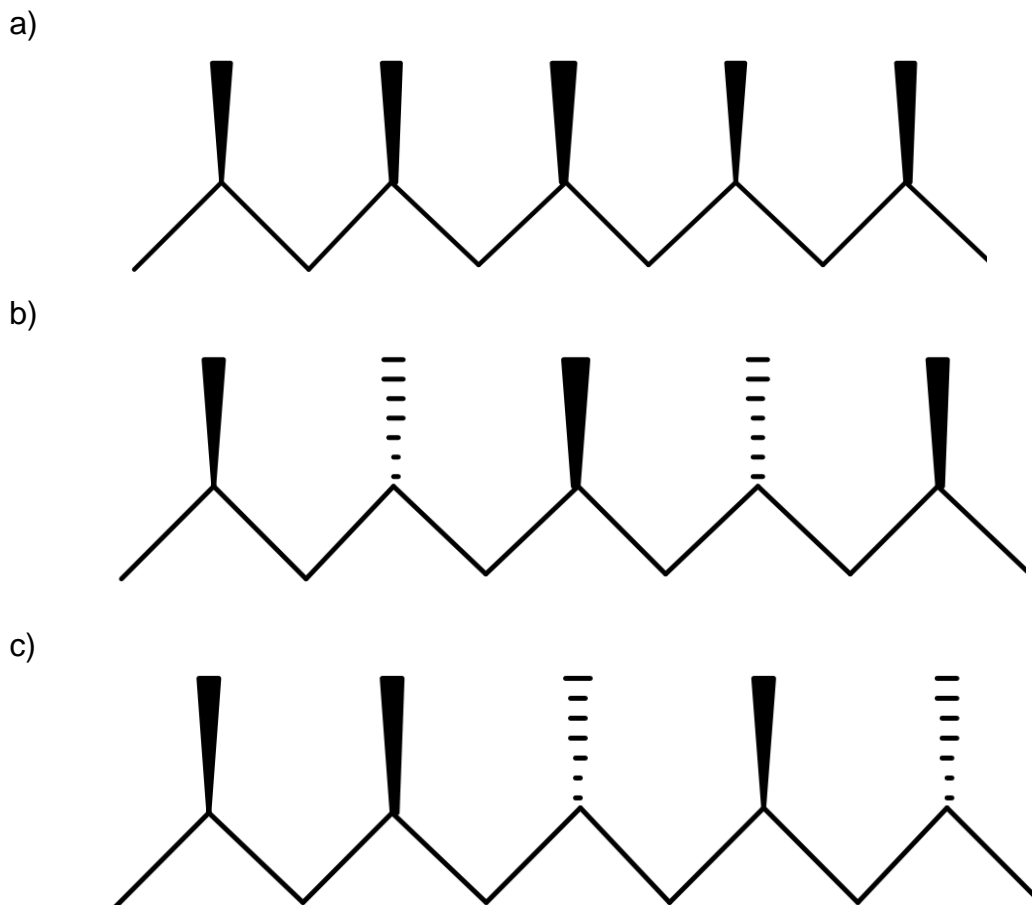


Figura 1.1 a) Conformación Isotáctica, b) Sindiotáctica y c) Atáctica del polipropileno isotáctico



1.1.1 Polimorfismo del Polipropileno Isotáctico (iPP)

Cuando el polipropileno isotáctico cristaliza desde un estado en fundido, adopta una conformación helicoidal 3_1 en la estructura cristalina con una longitud de la hélice de 0.66 nm. Dependiendo del arreglo que puedan tener estas hélices pueden dar lugar a diferentes polimorfos del polipropileno isotáctico, entre las cuales se han identificado como cristales α , β y γ .

Triclínica (γ)

Este es el polimorfo de iPP más peculiar y fue identificado en 1961 por Addink & Beitema (Nozaki K. et al., 2003), quienes lo relacionaron de inmediato con la presencia de cadenas cortas. El cristal γ del iPP tiene una celda unitaria del tipo ortorrómbica con forma de laminillas cruzadas no paralelas, es decir, que atraviesan la celda unitaria en dos direcciones formando un ángulo de 81° . Esta fase cristalina no se presenta bajo condiciones normales de procesamiento, sino a ciertas características tales como: bajo peso molecular, altas presiones o por defectos en la cadena producidos por catalizadores metallocenos, a baja presión atmosférica se favorece la fase α , pero a medida que aumenta la presión, la forma α y γ coexisten hasta alcanzar un límite de 200 MPa de tal forma que la fase γ se vuelve predominante (González C. et al., 2018). Las primeras suposiciones de que estos dos cristales pudieran coexistir fueron reportadas por Campbell en 1993 (Xu J., et al., 2004), quienes creían que ambas fases cristalinas estaban posiblemente presentes en cada cúmulo cristalino lamelar en lugar de existir como lamelas separadas. En un estudio efectuado anteriormente por (Lotz B. et al., 1986) proponen que las lamelas γ tienden a formar apilamientos de lamelas ramificadas fuera de las lamelas α . Además, sugieren que los cristales de la fase γ son nucleados sobre los cristales α manteniendo un contacto de ambas fases en el plano (010), estos investigadores afirmaron que la formación de la fase γ se ve facilitada por la ausencia de pliegues en la cadena debido al bajo peso molecular. Basado en el modelo anterior los cristales γ deberían de separarse de los α .



Con el fin de comprobar el modelo de dos disposiciones cristalinas diferentes (Xu J. et al., 2004) estudiaron la morfología cristalina de un iPP preparado con catalizadores de metalloceno homogéneos, de esta manera se cristaliza más fácilmente la fase γ al incorporarse irregularidades distribuidas aleatoriamente sobre la cadena del polímero. Utilizando mediciones de SAXS en tiempo real compararon un iPP recién cristalizado y un iPP que cristalizó en un periodo de largo plazo, esto con el objetivo de observar los cambios que sufren los periodos largos de ambas muestras, ya que se cree que los cristales α y γ tienen periodos largos similares a temperaturas de cristalización altas y por lo tanto la disposición de los cristales no puede ser determinada. A partir de datos SAXS observaron que el periodo largo del iPP recién cristalizado es menor que los periodos largos de los cristales α y γ de la muestra almacenada a largo plazo. De esta manera sugieren que los cristales α y γ del iPP almacenado se encuentran en agrupamientos diferentes, en bloques, bajo una separación de contenido amorfo.

Monoclínica (α)

El cristal α ha sido considerado como único en la cristalografía de polímeros. Dicha estructura se observó en solución por Khoury F. en 1966, y en películas delgadas por Padden & Keith en 1966 (Medellín R. et al., 2008); la morfología observada por estos investigadores consistía en una estructura de lamelas tangenciales radiales primarias y secundarias, donde las lamelas secundarias crecen con un ángulo de ramificación de 100° perpendicularmente de las lamelas primarias para formar una arquitectura de cruzamiento, y por lo tanto muestra una resistencia sobresaliente a la deformación pero un deterioro al impacto. El cristal α es la forma más estable y se obtiene bajo condiciones normales de procesamiento, es decir, sin adicionar ningún agente nucleante. Posee una unidad de celda monoclínica con dimensiones de: $a = 0.665$ nm, $b = 2.096$ nm, $c = 0.650$ nm y $\beta = 99.62^\circ$

Se ha intentado explicar el defecto de la fase α -iPP en comparación con β -iPP, se ha sugerido que posiblemente sea por la capacidad de los cristalitos para deslizarse y reorientarse bajo una carga mecánica gracias a la estructura que poseen las esferulitas, de modo que las



lamelas secundarias en esta fase pueden dificultar el deslizamiento del cristal, siendo las responsables de la baja resistencia al impacto (Kersch M. et al., 2016).

Hexagonal (β)

La evidencia de una segunda forma cristalina de polipropileno fue reportada por primera vez por Keith & Padden en 1959 (Vleeshouwers S., 1997). El cristal β del polipropileno exhibe una celda unitaria del tipo hexagonal. De entre las distintas propuestas para las dimensiones de la celda unitaria del β -iPP en la que coinciden varios autores es aquella que considera los siguientes parámetros: $a = b = 1.274$ nm y $c = 0.635$ nm con ángulos de $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 60^\circ$ reportados por Jones en 1964 (Varga J., 2002).

La fase β se produce bajo un gradiente de temperatura, estrés mecánico (orientación del material durante el enfriamiento) o por la presencia de agentes nucleantes. La adición de agente β - nucleante es la forma más simple y efectiva, resolviendo así, el problema de la baja resistencia al impacto. Desafortunadamente cuando el polipropileno se vuelve más rígido debido al dominio de los cristales β sufre un descenso de la resistencia que restringe la aplicación de los materiales de polipropileno. Por lo tanto, es significativo aumentar simultáneamente la tenacidad y la resistencia de materiales hechos de Polipropileno (Li Y., 2014). En experimentos de iPP con alta pureza de β , esta estructura ha dado como resultado un módulo elástico más bajo, a la vez que muestra una mayor resistencia al impacto y resistencia a la rotura, es decir, una ductilidad mejorada, dando ventaja sobre la modificación de α en propiedades de impacto, y, por lo tanto, ha recibido mucha atención tanto en investigación científica como en aplicaciones industriales (Paula G., 2016).

La estructura que posee el cristal β es considerada como una pila de lamelas que pueden llegar a desenmarañarse, y, por lo tanto, cuando se somete a impacto los cristales lamelares están dispuestos a deslizarse fácilmente con la energía absorbida (Chen J. et al., 2014). De tal manera que los cristales lamelares de esta estructura son en su mayoría paralelos y no muestra entrecruzamientos.



Para soportar esta idea, (Huy T. et al., 2004) investigaron el comportamiento de orientación del α -iPP y β -iPP mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier reo-óptica, reportando que α -iPP prefería el deslizamiento intralamelar, mientras que el β -iPP se favorecía por un deslizamiento interlamelar durante un alargamiento uniaxial. Estos autores sugirieron que el comportamiento de deslizamiento entre cristales es el responsable de las diferentes propiedades mecánicas del material a nivel macroscópico.

Se ha sugerido que una mayor capacidad de resistencia al impacto de β es reflejada por una morfología esferulítica distinta a la α , (Tjong S. et al., 1996) a través de observaciones experimentales SEM pudieron notar la diferencia entre los cristales α y β . Se percataron que el cristal β consistía en una gavilla de cristales lamelares con crecimiento unidireccional, llegando a la forma esférica a través de ramificaciones continuas. En total contraste, el cristal α poseía agregados lamelares que irradiaban desde el centro hacia afuera, creciendo en todas direcciones. Sometiendo ambas muestras a pruebas de impacto tipo Izod encontrando que la energía absorbida para el β -iPP era de 5175 J/m^2 y para α -iPP de 5162 J/m^2 , demostrando así, que la morfología de β absorbe una energía de impacto mucho mayor.

Por su parte, (Raab M. et al., 1998) investigaron la relación entre la resistencia a la fractura y la estructura cristalina del β -iPP por medio de WAXD. Interesantemente observaron que la difracción característica de β se desvanecía en diferentes puntos de la probeta. Sus resultados fueron relacionados con un gradiente de concentración de β . Esta noción la incorporaron a un modelo estructural, que a diferencia de Tjong S., propusieron que la mejora en la resistencia al impacto de β radicaba en una estructura de cristales de cadena extendida, con gran cantidad de cadenas continuas que interconectan las regiones amorfas y cristalinas que pueden transferir mejor la fuerza mecánica.

(Luo F. et al., 2012) mostraron que la mejora en la dureza de β -iPP surge de las mejoras en la movilidad de la cadena en las porciones amorfas del material y no en los cambios de la morfología cristalina. Siguiendo la misma línea (Policianová O. et al., 2015), retoman el trabajo de (Luo F. et al., 2012), este grupo de investigación exploró el origen de la tenacidad de la fase β en iPP. Su objetivo principal fue dilucidar el efecto de la movilidad de las cadenas sobre el contenido amorfo y analizar el efecto en la tenacidad de los cristales α y β en el polipropileno.



Sus resultados señalan que la fase amorfa del sistema α -iPP exhibe restricciones más grandes en la movilidad de la cadena en comparación con β el iPP, por lo tanto, indican que la dinámica que tienen los segmentos amorfos de las fases se pueden correlacionar con la tenacidad del iPP y son, al menos parcialmente, responsables de las propiedades mecánicas del iPP.

1.1.2 Propiedades del β -iPP

Algunas propiedades del β -iPP difieren significativamente de los de α -iPP. En la comparación con un α -iPP, β -iPP posee menor densidad cristalina, temperatura de fusión y entalpía de fusión, pero una temperatura de transición vítrea similar, algunas de estas comparaciones se pueden observar en la Tabla 1.1 (Karger K., 1999).

Tabla 1.1. Propiedades de α y β iPP (Karger K., 1999)

Propiedades	α -iPP	β -iPP
Temperatura de fusión, T_m (°C)	~165	~155
Temperatura de transición vítrea, T_g (°C)	0 – 25 ⁺	0 – 25 ⁺
Entalpía de fusión, ΔH_m^0 (J/g)	148 ± 10*	113 ± 11*
Densidad cristalina, d_c (g/cm ³)	0.936	0.921
Densidad amorfa, d_a (g/cm ³)	0.858	0.858

1.2 Estructura esferulítica y lamelar

Durante el proceso de cristalización, las cadenas de iPP se agrupan para formar arreglos helicoidales, que se integran para formar estructuras delgadas y ordenadas llamadas lamelas. Típicamente, las lamelas tienen un espesor de 50-200 Å; el espesor depende directamente de la temperatura de cristalización y del método de procesamiento (González C. & Vallejo J., 2016). La estructura exhibe un crecimiento radial de la lamela desde un núcleo central. El

tamaño y número de esferulitas es controlado por la nucleación: las esferulitas son más pequeñas y más numerosas con un alto número de núcleos y más grandes si se llevan a condiciones de cristalización isotérmica o a un enfriamiento lento. Estudios de microscopía electrónica han demostrado que las esferulitas están compuestas por cristales lamelares y una estructura amorfa. Las dimensiones típicas de las esferulitas pueden variar desde varios micrómetros a unos pocos milímetros de diámetro, son conocidas por que su apariencia es apreciable a través de Microscopía Óptica Polarizada (POM), exhibiendo agregados circulares como objetos birrefringentes (Sawyer C. & Grubb T., 1987).

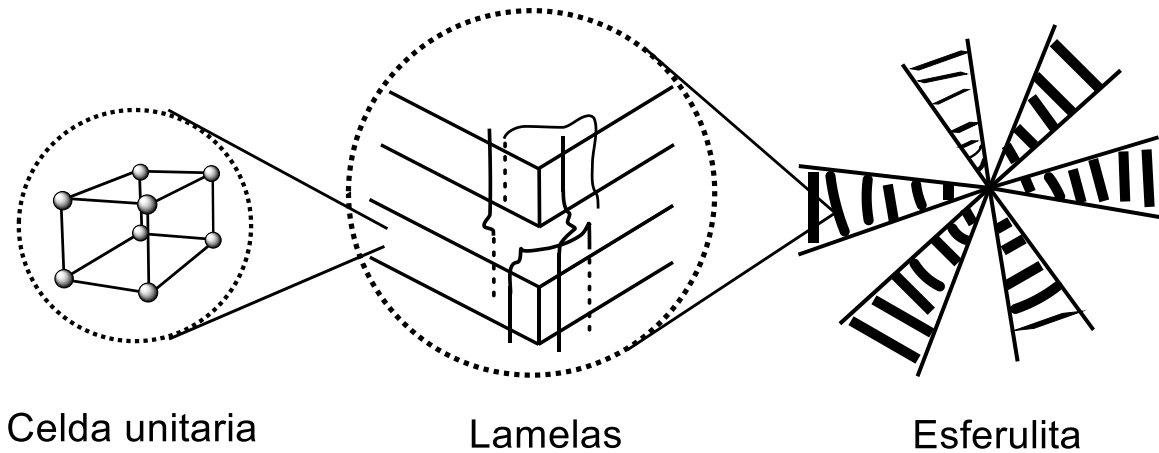


Figura 1.2. Estructura jerárquica de una esferulita
(Carraher E.,2003)

Las lamelas están interconectadas por regiones amorfas llamados puntos de unión, que resultan de las irregularidades en la cadena del polímero. Los puntos de unión proporcionan flexibilidad y resistencia al impacto a las regiones cristalinas. Un polímero con un exceso de puntos de unión resulta en una alta fragilidad, baja tenacidad y baja resistencia al impacto. El espesor de las lamelas tiene un rol importante en las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos, en general, cuando el espesor de las lamelas sea más delgado se evitará la formación de vacíos en el material, es decir, la formación de puntos de fractura debido a que una lamela más delgada tiene una mayor densidad de puntos de unión (de la fase cristalina-



fase amorfa) que transfiere la carga hacia las lamelas de la fase amorfa y conduce a la deformación plástica (Seguela R, et al., 2009).

En la modificación de la fase β -iPP, el espesor lamelar oscila entre 21 y 30 nm. Y para la fase α el espesor lamelar para las lamelas radiales y tangenciales son similares en el rango de 20 a 25 nm. A altas temperaturas las lamelas radiales alcanzan un espesor de ~ 40 nm mientras que las lamelas tangenciales tienen un grosor de solo 25-30 nm.

Así mismo, cuando las lamelas de dos esferulitas se encuentran, las lamelas de cada esferulita, se extienden a través de los límites adyacentes de la región amorfa manteniendo su estructura. Cuando la cristalización ocurre rápidamente, como en el proceso de inyección, las lamelas pueden conectarse con más de una lamela, dando lugar a diferentes conformaciones estructurales (González C. & Vallejo J., 2016)

1.3 Cristalización

La cristalización es el proceso mediante el cual, una fase sólida (ordenada) se genera después de enfriar una fase altamente desordenada en estado fundido. La cristalización es un proceso de tres periodos, el primero de ellos es la formación de núcleos primarios estables, esta etapa implica la formación de un núcleo más grande que el tamaño crítico que sea lo suficientemente grande para crecer. A temperaturas superiores a la temperatura de fusión del polímero, éstos núcleos son inestables debido a las vibraciones térmicas atómicas que tienden a alterar las disposiciones moleculares ordenadas, cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de fusión se inicia la cristalización en los sitios de nucleación; por lo tanto, la temperatura de cristalización debe ser lo suficientemente alta para permitir la movilidad de las cadenas y a su vez asegurar la estabilidad de los núcleos.

La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea ocurre en ausencia de una segunda fase, mientras que la nucleación heterogénea se debe a la presencia de una segunda fase (Baird D., 2014). El segundo periodo es el crecimiento de las lamelas, estas irradian hacia afuera formando esferulitas, el crecimiento se detiene cuando entran en contacto con otras esferulitas adyacentes, en la Figura 1.3 se puede observar estos dos

procesos de la cristalización. El último periodo está dado por el perfeccionamiento de estos cristales (Wunderlich B.,2005).

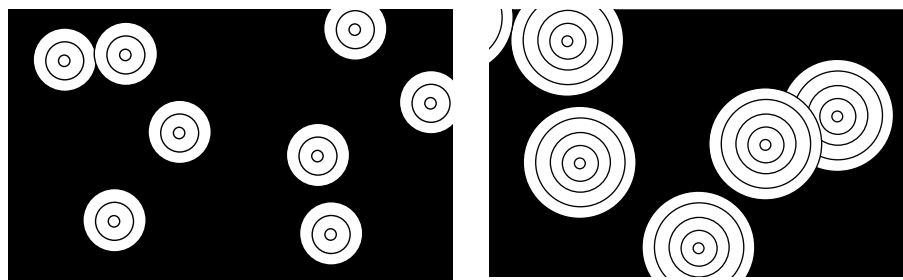


Figura 1.3 Nucleación (izquierda) y crecimiento de cristales (derecha)

1.4 Agentes nucleantes β

Se han estudiado múltiples moléculas para usarse como agentes promotores de la fase β en iPP, tales como moléculas de colorantes, derivados de anillos aromáticos, ácidos ftálicos y sustancias cristalinas. La primera clase de compuestos β nucleantes es una minoría de compuestos de anillo aromático como la γ -quinacidrona, trifenodiatizinas, y *N, N'*-diclohexiltereftalamida, la segunda clase incluye algunos ácidos dicarboxílicos específicos, como la sal de calcio, compuestos de estereato de calcio y ácido pimélico siendo estas últimas las que han demostrado tener una alta eficiencia de nucleación, mientras que las sales de Al y Cd han sido inactivas en la nucleación de PP (Huo H. et al., 2004). En general, los mejores resultados se han obtenido con moléculas que tienen una estructura casi plana.

La selectividad de estos agentes nucleantes se ha explicado por el mecanismo de cristalización epitaxial. La clave de esta teoría es la de una coincidencia dimensional entre las redes cristalinas, esta coincidencia debe ser de al menos el 10 % entre la distancia de repetición de la celda unitaria del iPP y la superficie correspondiente del agente nucleante que induce el crecimiento epitaxial (Wang S. et al., 2010).

(Huang M. et al., 1995) argumentan que, aunque la forma β del iPP se ha investigado a fondo, se sabe poco sobre el β nucleante. El objetivo de su investigación fue ampliar y aclarar las



características físicas y químicas de los β nucleadores a la par de investigar la morfología y condiciones de crecimiento de las β esferulitas de polipropileno isotáctico. Suponen que las formas cristalinas hexagonales y pseudo hexagonales de agentes nucleantes podrían ayudar a inducir la forma β , sin embargo, por medio de difracción de rayos X comprueban que este tipo de estructuras no necesariamente inducen el cristal β , atribuyendo este hecho a la dimensión más pequeña que tiene la celda unitaria hexagonal del agente nucleante propuesto con respecto a la celda ortorrómbica del β -iPP. Por esta razón, efectuaron estudios de cristalización isotérmica con distintos tipos de β nucleante. Obteniendo nuevos resultados de mediciones en DRX de estos nuevos compuestos, concluyendo que al parecer existe una estrecha relación entre una distancia de ciertos planos cristalográficos de los agentes nucleantes y el nivel de β .

(Cheung W. et al., 1997) utilizaron ácido pimélico, pimelato de sodio y pimelato de calcio para estimular la fase β en iPP. El material se analizó mediante técnicas de DSC y WAXD. Sus resultados mostraron que el uso de ácido pimélico por sí solo era ineficaz para usar como agente nucleante β ya que presenta una temperatura de fusión relativamente baja de 106 °C que es inferior a la propia temperatura crítica más baja de 105 °C para el crecimiento de β sea favorable. Por el contrario, cuando preparan compuestos de sales de dicho ácido obtienen que verdaderamente la actividad β nucleante reside en los pimelatos, alcanzando porcentajes del cristal superiores al 64%. Este rendimiento se atribuyó al menor tamaño de partícula del mismo y a la mejora en la dispersión del agente de nucleación.

(Li X. et al., 2001) retoman el trabajo de (Huang M. et al., 1995) para elucidar las propiedades estructurales de los agentes nucleantes β en el iPP probando 7 sales diferentes de calcio con diferentes cadenas centrales (succinato, adinato, pimelato, suberato, sebacato, ftalato y tereftalato de calcio). De las especies estudiadas los resultados de DRX revelan un carácter común en los agentes de nucleación β efectivos; encontraron que aquellos con una separación del plano cristalino (001) entre 11 y 13 Å muestran mayor selectividad como agente nucleante, estos valores están cerca del espacio que existe en las hélices del iPP con valor de 11 Å, entre las sales estudiadas, el suberato y el pimelato de calcio son los que tienen mejores



rendimientos. Lo que indica una relación entre la similitud estructural de un agente de nucleación con β - polipropileno y su efectividad de nucleación.

Por otro lado, (Lotz B. et al., 2002) encontraron que el parámetro de red de un agente nucleante no tan selectivo como la dicitohexiltereftalamida, es de aproximadamente 6.5 Å a lo largo del eje b, que corresponde al parámetro de celda unidad de β -iPP a lo largo del eje c (6.5 Å). Siendo este parámetro beneficioso para inducir cristales β .

Debido a la alta eficiencia y simplicidad de la molécula de ácido pimélico, éste ha sido ampliamente utilizado como agente de nucleación, de esta manera (Li X. et al., 2002) informaron que el pimelato de calcio en formas cristalinas y amorfas exhibían una selectividad de nucleación β similar. En contraste (Janevski A. et al., 2015) reportan que la estructura del pimelato de calcio se modifica al calentarlo; pasando del estado cristalino al amorfo, concluyendo que la capacidad de nucleación β del pimelato de calcio amorfo es mejor que la de la forma cristalina.

Recientemente (Feng J. et al., 2018) investigaron la evolución de la estructura del pimelato de calcio sobre un tratamiento térmico y el efecto de la estructura sobre la selectividad en la nucleación de β , encontraron que el pimelato de calcio cristalino interesantemente a un aumento de temperatura no pasa de un estado cristalino a amorfo, sino que mantiene un estado débilmente ordenado, quien es el causante de la nucleación de β .

1.4.1 Agentes nucleantes β soportados

Aunque la fuerza al impacto aumenta en el β - iPP después de adicionar agentes nucleantes, es decir, la tenacidad aumenta, el límite elástico y la rigidez son más bajos que su contraparte α -iPP. Para mejorar la rigidez de β -iPP, una forma eficiente es la modificación de β usando agentes nucleantes y el uso de rellenos pueden ser una manera posible de equilibrar la rigidez y la tenacidad, siendo el objetivo de los plásticos de alto rendimiento para fines de ingeniería. En cuanto a las propiedades mecánicas del iPP, los agentes nucleantes α juegan un papel importante en el fortalecimiento de la rigidez, pero las propiedades de tenacidad se ven disminuidas. En contraste, el agente nucleante β juega un papel importante en la mejora de la



tenacidad, pero el material resultante se ve disminuido en la rigidez. Por lo tanto, cómo equilibrar la rigidez y la tenacidad del iPP se ha convertido en un problema clave.

Los materiales compuestos de iPP/nanotubos de carbono (CNT) han sido ampliamente estudiados con el objetivo de obtener un equilibrio entre rigidez y tenacidad. Sin embargo, se ha encontrado que los CNT tienen una extraordinaria eficacia de nucleación α para iPP, por lo tanto, no se ha cumplido el requisito descrito anteriormente debido a que no hay formación del cristal β en el iPP (Yu Y. et al., 2018). Alternativamente, una forma eficiente para llegar a este equilibrio es la modificación de β usando agentes nucleantes soportados en sustratos. Por esta razón (Wang S. et al., 2010) prepararon un agente nucleante de ácido pimélico y estearato de calcio soportado en nanotubos de carbono. Empleando estearato de calcio que posee un ion carboxilato (COO^-) en su estructura, se aseguraron que solo pudiera reaccionar con un grupo carboxilo (COO) del ácido pimélico para la formación del β nucleante, éste fue soportado en nanotubos oxidados que poseían grupos funcionales hidroxilo (OH) en la superficie. Los estudios de FTIR demuestran la formación de una banda en 1541 cm^{-1} que fue asignada a la vibración asimétrica de un grupo carboxilo dentro de la estructura del pimelato de calcio. La formación de este último dio lugar a que el ion Ca^{+2} funja como un “agente de acoplamiento” entre los grupos oxigenados de los nanotubos y la molécula orgánica para la formación del pimelato de calcio, a través de una reacción de esterificación. Señalando que la funcionalización tiene la capacidad de inducir cristales β con una carga baja de nanotubos funcionalizados del 0.5 % en peso con el 1.25 % en peso de agente nucleante, obteniendo un contenido de cristal β de 84.5 %. La resistencia al impacto del nanocomposito mejoró hasta cerca de siete veces sobre el iPP puro y más de tres veces sobre el iPP solamente con agente nucleante. De igual manera, el nanocomposito mejoró la resistencia a la tracción, el módulo de flexión, atribuyendo este atribuyendo este hecho a la contribución de la alta resistencia a la tracción y la rigidez propia de los nanotubos.

(González C. et al., 2015) prepararon dos tipos de nanotubos de carbono de multipared funcionalizados con ácido pimélico, en los que el ácido pimélico y el Ca^{+2} se vinculan en formas puenteadas y queladas, respectivamente. encontrando que la molécula en forma de puente induce un mayor contenido de β para el iPP en comparación con el quelado. En estudios previos por (Deacon G. & Phillips R., 1980), estudiaron las relaciones entre las frecuencias de

estiramiento de carbono-oxígeno de complejos carboxilato y el tipo de coordinación. Indican que un ion carboxilato (RCOO^-) puede coordinarse con metales de varias maneras, tal como se muestra en la Figura 1.4. Como un ligando unidentado (a), como un ligando quelante (b), como un ligando bidentado puenteado con una configuración de vibraciones simétricas (OCO) o antisimétricas (OCO), (c). Como se ha señalado anteriormente, el grupo de González C. et al., a través del enlace lateral tipo puenteado se tiene una inmovilización de las cadenas de iPP sobre la sección no polar de la molécula orgánica, lo que induce altos contenidos de β .

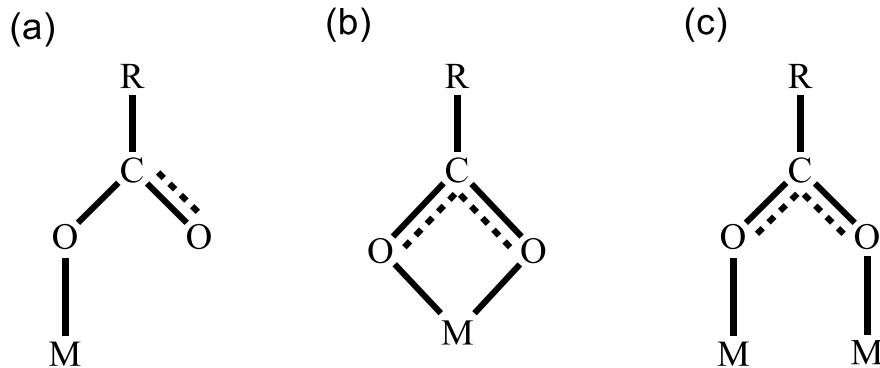


Fig. 1.4 Arreglos de compuestos de coordinación entre un metal (M) y un ion carboxilato

(Zury A. et al., 2018) funcionalizaron óxido de grafeno con ácido pimélico para producir un agente nucleante de cristales β . La modificación del óxido de grafeno mostró una alta estabilidad térmica, haciéndolo atractivo para las condiciones de procesamiento de compuestos de iPP en una mezcla fundida. Sus resultados de FTIR demostraron un enlace químico entre la molécula de ácido pimélico y la superficie del óxido de grafeno, y su capacidad para promover cristales β a porcentajes muy bajos de agente nucleante (0.5 % porcentaje en peso) fue confirmado por DSC y WAXD.

1.5 Grafeno

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono fuertemente unidos mediante enlaces covalentes sp^2 formando una red hexagonal con una longitud de enlace carbono-carbono de

0.142 nm, tal como se observa en la Figura 1.6. Hay tres enlaces σ en la red del grafeno, que le otorga una estabilidad estructural hexagonal. Los enlaces π deslocalizados resultan de la hibridación sp^2 , que se localizan verticalmente al plano de la red, siendo los responsables de la conductividad eléctrica del grafeno (Mai Y. & Zhong Z., 2006).

El grafeno es un material súper ligero con una densidad planar de 0.77 mg/m^2 . La unidad estructural del grafeno es un anillo de carbono hexagonal con un área de 0.052 m^2 . Los beneficios de tener solo un átomo de espesor, el grafeno tiene una alta transparencia del 97.7 % y solo absorbe el 2.3 % de la luz visible. La resistencia a la tensión y el módulo elástico del grafeno son 125 GPa y 1.1 TPa, respectivamente, la conductividad térmica del grafeno es cerca de $5 \times 10^3 \text{ W/mK}$. La superficie específica del grafeno alcanza $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Cuando varias de estas hojas se apilan entre sí, ocurre una interacción de Van der Waals con un espaciamiento entre ellas de 0.335 nm. A medida que el número de capas de grafeno comienza a acumularse, las propiedades del material comienzan a aproximarse a las del grafito, dependiendo de las capas de apilamiento, estos cristales podrían ser hexagonales ABAB (Bernal) o romboédricos (ABCABC). El grafeno es un material formado por capas que comprende desde una hasta 10 capas superpuestas. Sus propiedades están en función de su dimensionalidad, el grafeno puede ser clasificado en tres tipos: monocapa, bicapa y de 3 a 10 capas. (Hongwei Z. et al., 2017).

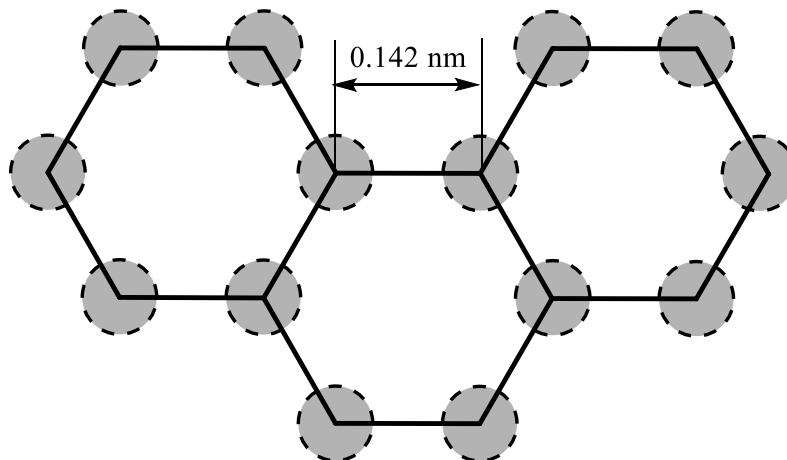


Figura 1.5. Estructura hexagonal del grafeno (Zhen Z. & Hongwei Z., 2017)

1.5.1 Óxido de grafeno

En 1859 el químico británico Brodie realizó tratamientos químicos ácidos a la estructura de grafito, utilizó clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico (HNO_3). Brodie determinó que el material resultante estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, lo que resultó en un aumento de la masa total de las hojuelas del grafito. Así mismo, descubrió que el material era dispersable en agua, pero no en medios ácidos, lo que lo llevó a denominar "ácido grafitico" u "óxido de grafito". Posteriormente Staudenmaier L. en 1898 retomó el trabajo de Brodie modificando el tratamiento oxidativo, introduciendo mejoras importantes, la primera de ellas fue el uso de ácido sulfúrico y la segunda fue la adición de múltiples alícuotas de solución de clorato de potasio a la mezcla. Sin embargo, esta reacción era peligrosa por los gases generados y consumía mucho tiempo. No fue hasta que Hummers W. & Offeman R. en 1958 desarrollaron un método de oxidación alternativo haciendo reaccionar el grafito con una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3), manteniendo la reacción por debajo de $45\text{ }^\circ\text{C}$ para la oxidación del grafito. Logrando disminuir el tiempo de oxidación y obteniendo un mayor grado de oxidación que el proceso de Staudenmaier. Sin embargo, se encontró que el producto obtenido por Hummers no oxida completamente el grafito y un proceso de pre-expansión es útil para lograr un mayor grado de oxidación. Hoy en día este método y sus modificaciones son las metodologías más comunes para la preparación del óxido de grafeno.

El método de Hummers utiliza una combinación de permanganato de potasio y ácido sulfúrico. Siendo el permanganato de potasio el agente oxidante y el ácido sulfúrico el agente reductor. El permanganato de potasio pasa de una valencia +7 a +6 al comienzo de la reacción hasta reducirse a heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) y secuencialmente hasta dióxido de manganeso (MnO_2). La reactividad del MnO_4^- sólo se puede activar en medio ácido, descrito principalmente por la formación de heptóxido de dimanganeso a partir de KMnO_4 en presencia de ácido fuerte como se muestra en el siguiente esquema Koch K. en 1982 (Dreyer D. et al., 2010; Robert V. 2013).

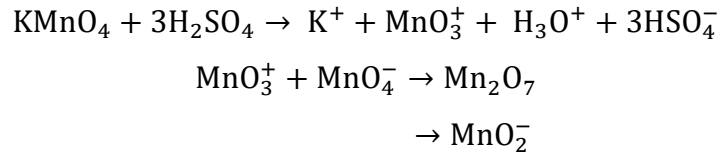


Figura 1.6 Formación del heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) en presencia de un ácido fuerte (Koch K., 1982)

La transformación de MnO_4^- en una forma más reactiva Mn_2O_7 ciertamente ayudará a oxidar al grafito, pero la forma bimetalúrgica del óxido de manganeso se ha reportado explosiva cuando se calienta hasta 55°C o cuando reacciona con compuestos orgánicos. En 1987 Trömel M. & Russ M. (Dreyer D. et al., 2010) demostraron la habilidad del Mn_2O_7 para oxidar selectivamente los dobles enlaces alifáticos insaturados sobre los dobles enlaces aromáticos, lo que puede tener importantes implicaciones para la estructura del grafito. La Figura 1.7 muestra un posible mecanismo para la obtención de óxido de grafeno.

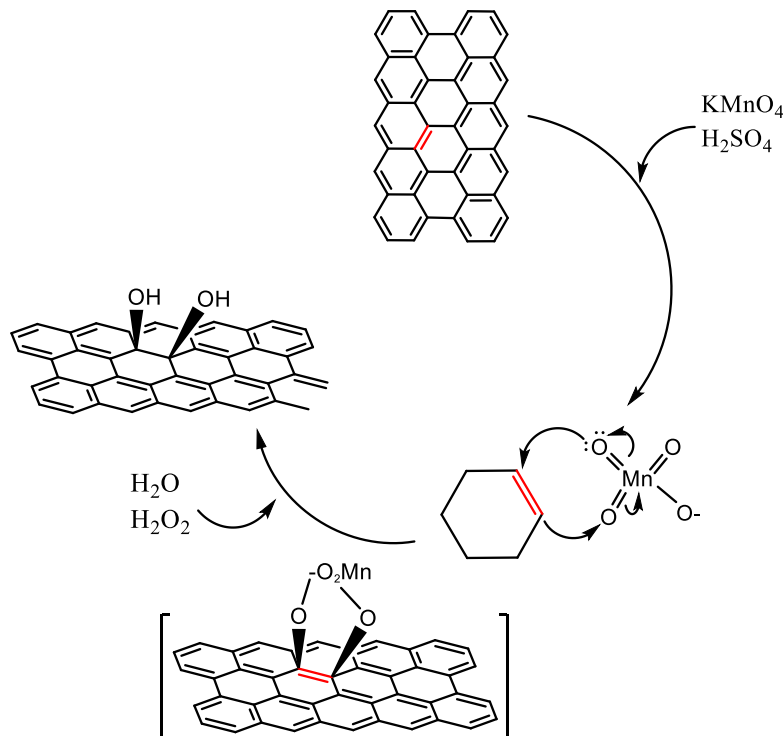


Figura 1.7 Mecanismo propuesto para la obtención del óxido de grafeno (Higginbotham A., 2010)



Aunque la estructura exacta del óxido de grafeno es difícil de determinar, en base a las caracterizaciones que se han hecho al óxido de grafeno, se han propuesto modelos estructurales, sin embargo, hoy en día está en debate. Para tratar de dilucidar esta estructura, el primer modelo de Hofmann U. & Holst R. publicado en 1939 consistió en grupos epoxi en expansión sobre el plano basal de las hojas apiladas. El modelo fue modificado por Ruess G. en 1946 con la introducción de grupos hidroxilo en la red y también la ondulación del plano basal. A diferencia del modelo de Hofmann, el modelo de Ruess se conecta el (1,3 éter) en un anillo de ciclohexano con la posición 4 hidroxilada que también es estequiométricamente regular, es decir, introdujo los grupos hidroxilo e hibridación sp^3 . La existencia de grupos hidroxilo en este modelo representó el contenido de hidrógeno en GO por primera vez. En 1957, Boehm H. & Clauss A., complementaron esta contribución con enlaces $C=C$, cetonas y grupos enólicos, así como grupos carboxílicos alrededor de los bordes de las hojas. Después de reconsideraciones estereoquímicas Scholz W. & Boehm H. en 1969 sugirieron que el óxido de grafeno se caracterizaba por falta de grupos éter y epoxi, proponiendo que la capa de carbono corrugado se les atribuía a las especies quinoidales unidos alternadamente y anillos abiertos de ciclohexano en conformación de silla que se incorporaban a las hojas de grafeno, los grupos quinoidales poseían una estructura del tipo $C(=O)$ tal como se muestra en la Figura 1.9. Quitaron completamente las estructuras de epoxi y éter de su modelo y colocaron grupos hidroxilo en la posición 4 de 1,2 en anillos ciclohexano oxidados. Más tarde en 1988, Nakajima T. et al., propusieron un modelo similar a la estructura a $(C_2F)_n$, y trataron de hacer la analogía de este modelo al óxido de grafeno. El modelo estructural más aceptado de OG es el modelo de Klinowski L. et al. de 1998 rechazaron la periodicidad en la estructura, y se sustituyó por una alternativa amorfa no estequiométrica, basados en estudios de resonancia magnética nuclear (NMR), describen una capa de OG como una distribución aleatoria de regiones aromáticas planas con anillos de benceno no oxidados con hibridación sp^2 (grafeno) y regiones de carbono altamente oxidadas hibridados de forma sp^3 , con terminaciones de grupos hidroxilo (-OH), epoxi (-O-) y carboxilo (-COOH). Estos modelos estructurales descritos pueden observarse en la Figura 1.8 (Dreyer D. et al.,2010; Robert V. 2013).

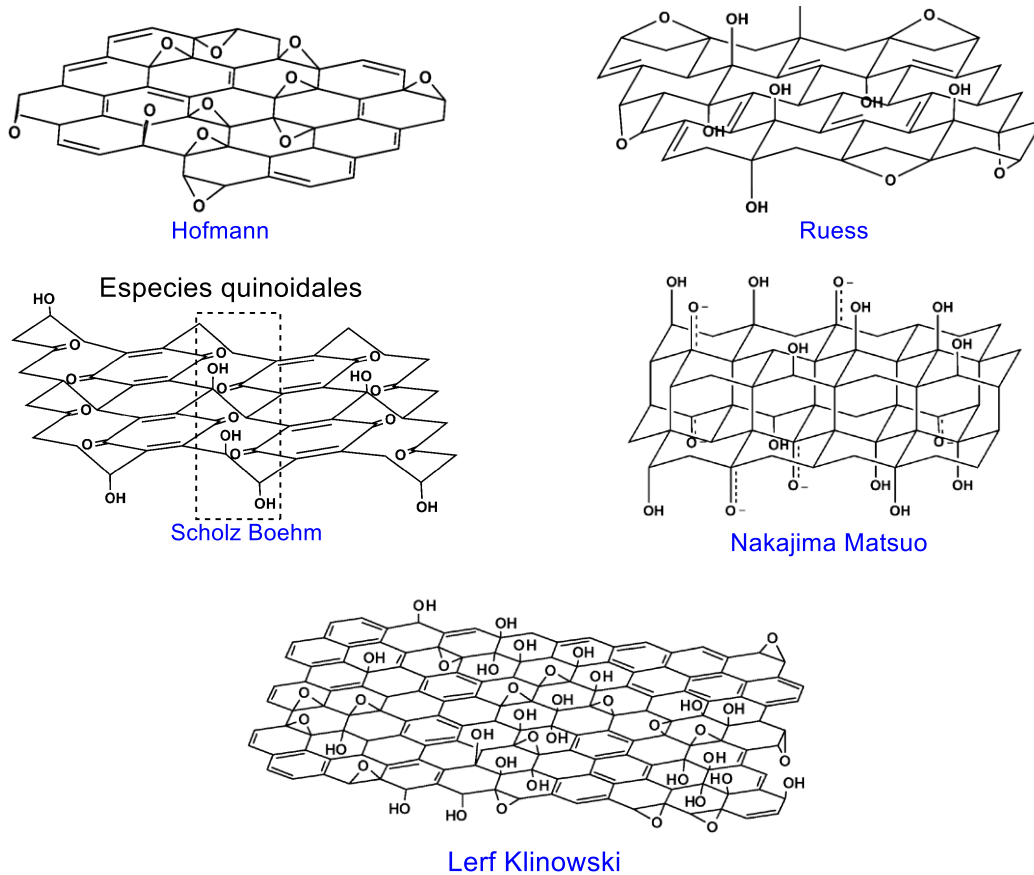


Figura 1.8. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno (Dreyer D. et al.,2010)

El óxido de grafeno es capaz de formar enlaces de hidrógeno debido a su plano basal polar y las cargas negativas asociadas con los grupos carboxilato localizados en los bordes de las láminas. La hidrofobicidad del óxido de grafeno reducido (OGr) es menor que el OG debido a sus defectos en los planos basales que se producen durante la eliminación de oxígeno. El plano basal es el eje perpendicular al eje seleccionado (eje principal).

1.6 Nanoplaquetas de grafeno

Diversos investigadores han estudiado las nanoplaquetas de grafeno llegando a la conclusión que el número de láminas es la diferencia entre el grafeno y las nanoplaquetas de grafeno, tal como se muestra en la Tabla 1.2, sin embargo, no todas las investigaciones tienen una



nomenclatura puntual para las formas de carbono 2D. De esta manera (Wick P. et al., 2014) realizan un modelo de nomenclatura del grafeno basándose en el hecho de que este material debe definirse mediante descriptores morfológicos. Por ejemplo, las dimensiones típicas como el espesor, número de capa, el tamaño lateral y la relación atómica carbono-oxígeno (C/O) pueden considerarse como propiedades fundamentales para cubrir el mayor número de características del grafeno. Un estudio previo por (Thu T. et al., 2013) reportan la importancia del espesor de las láminas de nanoplaquetas de grafeno, a través de estudios de microscopía, proponen tentativamente que si se trata de un grafeno de pocas láminas el espesor es de 2.8 nm y a partir de 5.8 nm se trata de un grafeno de más de 10 capas considerando una separación entre las láminas de grafito de 0.35 nm.

El espesor y tamaño influyen en gran medida en las propiedades físicas del grafeno y derivados, así como en las propiedades finales de nanocompositos polímero/grafeno. El espesor de una monocapa de grafeno es de 0.34nm. (Xu P. et al., 2012) encontraron que, en comparación de las nanoplaquetas de grafeno de múltiples capas, el grafeno de una sola capa mostró una alta eficiencia en la tenacidad en una matriz polimérica con la misma carga de relleno. Indicando que el compuesto de grafeno con menor espesor es beneficioso para mejorar la tenacidad de la matriz polimérica. (Chatterjee S. et al., 2012) investigaron la diferencia en la eficiencia en la tenacidad entre dos tipos de nanoplaquetas de grafeno con diferente tamaño de hoja (5 μm y 25 μm), encontrando que las nanoplaquetas con tamaños de hojas más grandes (25 μm) muestran una alta eficiencia en la tenacidad sobre un epóxido comparada con la que se presenta en las nanoplaquetas con tamaños de hojas más pequeños (5 μm) en todas las cargas de nanoplaquetas. Los principales desafíos de la síntesis de un material compuesto nanoestructurado es la dispersión uniforme, orientación y transferencia del esfuerzo interfacial. Las nanoplaquetas según (Nieto A. et al., 2012) son más fáciles de dispersar que el grafeno de una sola capa y los nanotubos de carbono, argumentando que el grafeno puede llegar a plegarse durante la dispersión y los nanotubos cuya estructura tubular los hace vulnerables al pandeo, lo que puede dar como resultado la presencia de aglomeraciones con nanotubos contiguos.



Tabla 1.2 Nanoplaquetas de grafeno según el número de láminas

Material (abreviación)	Numero de láminas	Referencia
Plaquetas de grafeno (GnPs)	2 – 5 Capas de grafeno	Araby S., et al.,2015
Plaquetas de grafeno (GnPs)	< 10 Capas de grafeno	Kuan C., et al., 2013
Nanoplaquetas de grafeno (GnPs)	15 Capas de grafeno	Drzal L.et al., 2015
Láminas de grafeno (nGL)	1 < n < 20 Capas de grafeno	Gupta A., 2006
Plaquetas de grafeno (GPs)	10 – 12 Capas de grafeno	Covarrubias C.,2017
Nanoplaquetas de grafeno (GNPs)	10-30 Capas de grafeno	Nieto A., 2012
Grafito ultra fino	>10 Capas de grafeno	Wick P. et al., 2014
Nanoláminas de grafito (GN)	50 Capas de grafeno	Luinstra G. et al.,2018

1.7 Nanocompositos de iPP/materiales grafénicos

Es importante estudiar los fenómenos de cristalización en nanocompositos de iPP ya que la estructura cristalina influye significativamente en las propiedades finales del material.

En estudios previos reportan que el óxido de grafeno puede actuar como agente nucleante para la cristalización de la matriz de iPP y acelerar así la cinética de cristalización a bajas concentraciones. (Zhao S., 2014) investigaron la influencia del grafeno a diferentes cargas en iPP. En estudios de microscopía óptica de luz polarizada (POM) observaron que a medida que se incrementaba el contenido del refuerzo aumentaba la velocidad de cristalización, pero se suprimía el crecimiento de cristales, atribuyendo este hecho al confinamiento de láminas. Concluyendo que la nucleación heterogénea se favorecía en los bordes de las láminas con una estructura rugosa.



En un estudio de DSC llevado por (Chen Y. et al., 2018) se investigó el comportamiento de cristalización del iPP cuando se adicionó óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido con varias estructuras en su superficie con la ayuda de diferentes agentes reductores. Se encontró que, al aumentar el grado de reducción del óxido de grafeno reducido en los nanocompositos, la temperatura de cristalización se incrementó. Basándose en observaciones experimentales de microscopía de luz polarizada los tamaños de la esferulita disminuyen notablemente con el aumento del grado de reducción de OGR. Estos resultados demuestran que el OGR puede actuar como un agente de nucleación heterogéneo efectivo, y la capacidad de nucleación de OGR con una mayor reducción.

El estudio de nanocompositos de polipropileno isotáctico con óxido de grafeno funcionalizado con 4,4´ disocianato de difenilmetano y ácido esteárico fue llevado a cabo por (Qiu F. et al., 2015) esto con el objetivo de modificar el OG con cadenas de alqueno para mejorar la estabilidad térmica y, en segundo lugar, mejorar la interacción con la matriz polimérica. Los nanocompositos mostraron mejoría en las propiedades mecánicas y estabilidad térmica en la matriz de iPP a muy bajo contenido de óxido de grafeno funcionalizado. Adicionalmente la Temperatura de cristalización (T_c) se incrementó en 10 °C mostrando así el efecto nucleante. (Kalaitzidou K. et al., 2008), evaluaron como la exfoliación de nanoplaquetas de grafito afecta la estructura cristalina del iPP. Adoptaron la definición de nanoplaquetas de grafeno a aquella estructura que consta de más de 10 láminas de grafeno estudiada por TEM. Con la incorporación de contenido de nanoplaquetas a la matriz observaron que la cristalización inicia a temperaturas más altas lo que confirmó que el material de carbono actuó como agente nucleante sin tener efecto significativo en el porcentaje total de cristalinidad. Determinaron que en el iPP se nuclea la fase β en las superficies de grafeno a bajas concentraciones (0.1 % en volumen), sin embargo, la fase no fue la dominante. Esta nucleación se la atribuyen al número de plaquetas de grafito obtenidas a través de radiación con microondas. Recientemente (Ahmad S. et al., 2016) estudiaron la adición de nanoplaquetas de grafeno al iPP, aplicaron el término de nanoplaquetas de grafeno a aquella estructura que contiene más de 10 láminas de grafeno. Encontrando que las nanoplaquetas incrementan la estabilidad térmica del iPP y ayuda a la nucleación. Este autor asoció el efecto nucleante al incremento de la propia temperatura de cristalización del iPP promovida por más superficies de nucleación, también



se obtuvo un aumento en el grado de cristalinidad a medida que la concentración del refuerzo aumentaba, además se encontraron pequeños rastros de cristales β sin embargo la fase cristalina que gobernó fue α .

Más tarde (Bafana A. et al., 2017) prepararon nanocompositos de iPP y nanoplaquetas de grafeno a bajos contenidos con el objetivo de estudiar el efecto que tienen éstas sobre las propiedades físicas, viscoelásticas y morfológicas en la matriz. A través de análisis DRX se señala nuevamente la presencia de cristales β sin ser dominante. Esta presencia no afectó la estructura cristalina en la matriz, lo que lleva a la conclusión de que las nanoplaquetas no causan una transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$, pudiéndose utilizar con seguridad como un material para mejorar otras propiedades en las que la fase α sea prioritaria.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Tabla 2.1. Materiales utilizados

Material	Marca	Características
Polipropileno Isotáctico (iPP)	SIGMA ALDRICH	Peso molecular: ~340,000 en peso
Grafito pirolítico de alta orientación	Barras de grafito, electron Microscopy Science	Grado microscopía
Nanoplaquetas de grafeno	Barras de grafito, electron Microscopy Science	Grado microscopía
Ácido Pimélico	SIGMA ALDRICH	98% pureza
Hidróxido de Calcio	Merck	98% pureza
Acetona	Jalmek	99.5% pureza
Permanganato de potasio	Fermont	99.3% pureza
Peróxido de hidrógeno	Fermont	30 % purificado
Ácido clorhídrico	Fermont	36.5-38.0% pureza

2.2 Parte experimental

2.2.1 Síntesis de óxido de grafeno

El óxido de grafito se obtuvo a partir del método de Hummers modificado (Hummers W. & Offeman R., 1958). El método consistió en verter 46 ml de (H_2SO_4) en un matraz de tres bocas el cual fue llevado a un baño de hielo hasta alcanzar los $0^\circ C$. Una vez obtenida esta temperatura, se agregaron 2 g de grafito en polvo, manteniendo la mezcla en agitación, e inmediatamente se agregaron 6 g de ($KMnO_4$). Después de que se homogeneizó la mezcla, se elevó la temperatura hasta $35^\circ C$ y se dejó reaccionar por 2 horas bajo agitación constante. Transcurridas las 2 horas se retiró el calentamiento de la solución, se incorporaron 92 ml de agua destilada y se mantuvo en agitación por 15 minutos.

Por otra parte, se preparó una solución con 270 ml de agua destilada y 10 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se vertió a la solución que contenía el óxido de grafito, a fin de reducir los

iones permanganatos. Después se preparó una solución con 270 ml de agua destilada y 10 ml de ácido clorhídrico. Ésta última solución también se vertió en la solución que poseía el óxido de grafito. Posteriormente, la solución final fue centrifugada a 2500 r.p.m. durante 15 minutos para obtener el óxido de grafito, el cual fue lavado con agua destilada hasta obtener un pH neutro. El óxido de grafito, obtenido de la centrifugación se secó a 65 °C durante 24 horas. Para la síntesis del óxido de grafeno, el óxido de grafito fue molido en un mortero de ágata hasta tener un polvo fino. En seguida el grafito oxidado fue vertido en un recipiente de vidrio que contenía agua destilada y fue llevado a un baño ultrasónico a una frecuencia de 40 kHz por 3 horas. La concentración de la solución fue de 100 mg de óxido de grafito por cada 10 ml de agua. Culminando el tiempo de sonicación, la solución se secó en un horno para su secado.

2.2.2 Síntesis para la oxidación de nanoplaquetas de grafeno

Para la oxidación de nanoplaquetas de grafeno se llevó a cabo a través de la radiación microondas, para esto se utilizó un microondas convencional a una potencia de 1200 W. Se pesaron 100 mg de nanoplaquetas, fueron mezcladas con 10 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30% de pureza); La solución fue llevada a un baño ultrasónico por 5 minutos hasta que la mezcla fuera homogénea visualmente, la mezcla fue llevada dentro un recipiente de teflón y calentada en un microondas, el tiempo de irradiación fue de 6 minutos. Las nanoplaquetas se irradiaron intermitentemente por 6 periodos de 1 minuto. Las nanoplaquetas oxidadas fueron lavadas con una membrana y agua destilada hasta un pH neutro. Finalmente, las nanoplaquetas oxidadas obtenidas fueron secadas a 60 °C durante 24 horas.

2.2.3 Funcionalización del óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno oxidadas con ácido pimélico

El procedimiento para la funcionalización tanto de las nanoplaquetas de grafeno y grafeno con ácido pimélico consistió en pesar 250 mg de material grafitico oxidado (óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno oxidados, 250 mg de ácido pimélico y 100 mg de hidróxido de calcio, éstos se mezclaron en un mortero de ágata hasta homogeneizar la mezcla. Posteriormente se



procedió a prensar la mezcla en polvo en un molde de aluminio sellado, se calentó y se mantuvo a 120°C durante 30 minutos. El producto resultante se lavó con 50 ml de acetona y se filtró tres veces con el propósito de eliminar el ácido pimérico que no haya reaccionado. El material resultante se guardó para su posterior caracterización.

2.2.4 Obtención de nanocompositos mediante mezclado en fundido

Para la preparación de mezclas de los materiales blanco y del nanocomposito mediante el mezclado en fundido se empleó un extrusor de laboratorio, el cual permite procesar pequeñas cantidades de materiales y que se ilustra en la Figura 2.1. Se emplearon porcentajes de refuerzo de 0.05 %, 0.5% y 1 %, basados en 30 gr de polipropileno isotáctico.

Las mezclas fueron colocadas en un vaso de precipitados y agitadas hasta obtener una mezcla física homogénea. Posteriormente esta mezcla fue alimentada al extrusor de doble husillo el cual posee una cámara de mezclado con un rotor cuya temperatura de operación fue de 200°C y la temperatura del dado de 200°C. El equipo se operó a una velocidad de 30 r.p.m., el tiempo de residencia dentro de la cámara se estimó en 45 s. Con la finalidad de asegurar una mejor integración y dispersión uniforme de los nanotubos en la matriz polimérica la muestra se hizo pasar 2 veces por el extrusor, el mismo tratamiento fue realizado para la muestra de referencia sin nanotubos (ver Figura 2.1). Las muestras obtenidas mediante este procedimiento fueron etiquetadas y dispuestas para su posterior caracterización. En la Tabla 2.2 se concentran todos los materiales realizados durante la extrusión

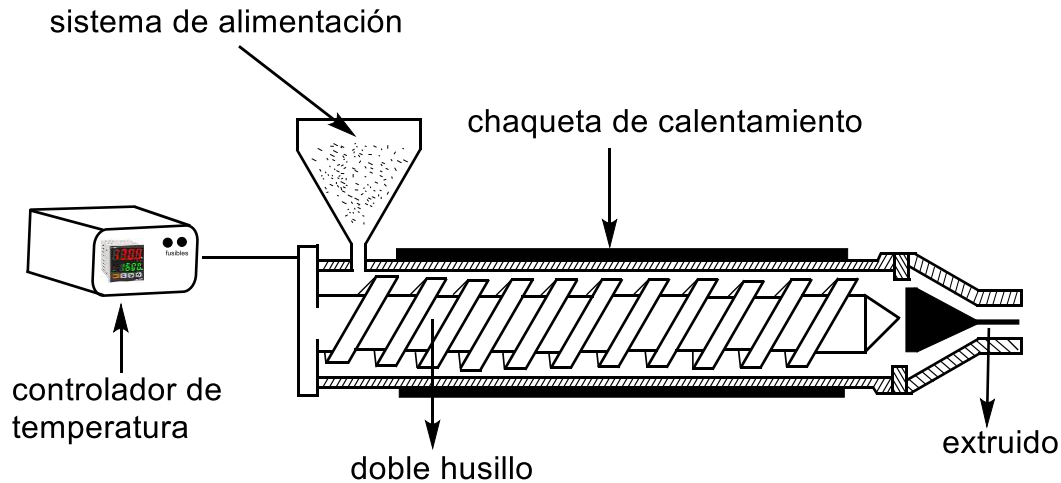


Figura 2.1 Esquema del equipo empleado en la obtención de los nanocompositos

2.2.5 Obtención de las probetas a través de inyección

Los nanocompuestos obtenidos en el extrusor de doble husillo se paletizaron y posteriormente fueron moldeados por inyección, para esto, se depositaron 3 g de material en la zona de alimentación del polímero en la inyectora modelo AB-200 bajo las siguientes condiciones: La temperatura en la cámara de fusión fue de 200 °C durante 10 minutos con el objetivo de borrar el historial térmico y mecánico, se inyectó el polímero a una presión de 40 psi a un molde que se encontraba a una temperatura de 130 °C durante 2 horas con el objetivo de hacer crecer la forma cristalina deseada. Después transcurridas las 2 horas se enfrió el molde en un baño de agua para evitar alguna recristalización, se almacenó la probeta para su posterior caracterización.

2.2.6 Obtención de las probetas a través de un baño de glicerina

Los nanocompositos obtenidos en el extrusor se peletizaron, colocándose el material sobre dos portaobjetos a 220 °C con el objetivo de borrar el historial térmico y mecánico durante 10 minutos, posteriormente se presionó uniformemente con una barra de meta asegurando un espesor uniforme. Seguido se colocó la muestra en un baño de glicerina a la temperatura correspondiente de la fase isotérmica, a continuación, la muestra se llevó a un enfriamiento para evitar recristalización.

A continuación, se muestra el perfil de temperatura usados en los experimentos de cristalización isotérmica:

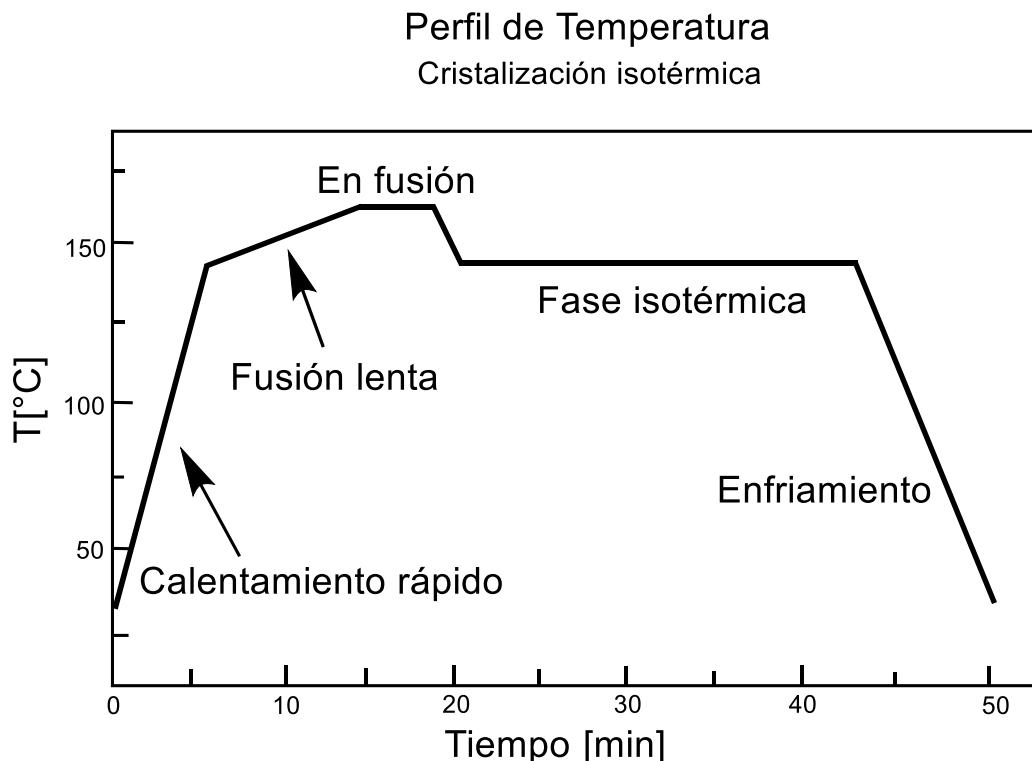


Figura 2.2 Perfil de temperatura en la cristalización isotérmica



Tabla 2.2 % en peso de las muestras y nomenclatura utilizada

Muestra	Contenido de la muestra
iPP	Polipropileno isotáctico blanco
iPP- 0.05 OG	iPP-Óxido de grafeno al 0.05 % en peso
iPP- 0.5 OG	iPP-Óxido de grafeno al 0.5% en peso
iPP- 1 OG	iPP-Óxido de grafeno al 1 % en peso
iPP- 0.05 OG-f	iPP-Óxido de grafeno funcionalizado al 0.05 % en peso
iPP- 0.5 OG-f	iPP-Óxido de grafeno funcionalizado al 0.5 % en peso
iPP- 1 OG-f	iPP-Óxido de grafeno funcionalizado al 1 % en peso
iPP- 0.05 NPO	iPP-Nanoplaquetas de grafeno oxidadas al 0.05 % en peso
iPP- 0.5 NPO	iPP-Nanoplaquetas de grafeno oxidadas al 0.5 % en peso
iPP- 1 NPO	iPP-Nanoplaquetas de grafeno oxidadas al 1 % en peso
iPP- 0.05 NPO-f	iPP-Nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas al 0.05 % en peso
iPP- 0.5 NPO-f	iPP-Nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas al 0.5 % en peso
iPP- 1 NPO-f	iPP-Nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas al 1 % en peso

2.3 Técnicas de caracterización de los materiales

2.3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Las vibraciones y rotaciones moleculares se pueden producir por la absorción de radiación en la región del infrarrojo del espectro electromagnético. Existen dos posibilidades para medir estas vibraciones y rotaciones moleculares, la primera de ellas se mide directamente como absorción en el espectro infrarrojo, y la segunda de forma indirecta como radiación dispersa en lo que se denomina espectro Raman.

El espectro de infrarrojo se divide en tres regiones, el infrarrojo cercano (NIR) con una longitud de onda $\lambda=0.76-2.5 \mu$ que corresponde a un número de onda $\nu = 13200-4000 \text{ cm}^{-1}$. El infrarrojo medio (MIR) con una longitud de onda $\lambda=2.5-50 \mu$ que corresponde a un número de onda $\nu = 4000-200 \text{ cm}^{-1}$ y el infrarrojo lejano (FIR) cuya longitud de onda va de $\lambda=50 \mu$ a 1 mm y que corresponde a un número de onda $\nu = 200-10 \text{ cm}^{-1}$. La región MIR es de particular interés para análisis de infrarrojo (IR) debido a que en esta zona se encuentran las vibraciones a analizar. Los agrupamientos funcionales de las moléculas orgánicas muestran vibraciones características, a las que les corresponden bandas de absorción en regiones definidas del espectro infrarrojo. Estas vibraciones moleculares están asociadas en gran parte al grupo funcional y no abarcan al resto de la molécula. De esta forma, se pueden identificar grupos funcionales dependiendo de su banda de absorción. Además, debido a que un enlace dentro de una molécula puede experimentar diferentes tipos de oscilación, ese enlace puede absorber energía IR de más de una longitud de onda. Por esta razón, es de esperarse que cada compuesto presente un espectro de IR característico (Hesse M. et al., 1995).

Para confirmar la presencia de grupos funcionales en los materiales grafénicos, debido al proceso oxidativo y funcionalización con ácido pimélico, se utilizó un espectro de IR con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con detector ATR. Se espera que exhiban bandas de absorción alrededor de $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Para el análisis se empleó el modo de transmisión efectuándose 60 barridos en el rango de 800 a 4000 cm^{-1} de número de onda.

2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se fundamenta en la dispersión de rayos X cuando estos inciden sobre la materia. El material bajo investigación difracta los rayos X de una manera distintiva y los patrones de difracción obtenidos contribuyen a varias características estructurales; a través de la posición y la forma del pico se pueden definir parámetros de red, la estructura del cristal (la forma de las celdas unitarias de los cristales), el tamaño del cristal.

Los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Los rayos X que se generan de esta forma se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción de rayos X.

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que, al recibir esta radiación, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “ d ”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente (Bishnol A. et al., 2017). Lo cual se traduce matemáticamente como la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$ (ver Figura 2.3)

En la que

- d es la distancia entre los planos del cristal,
- λ es la longitud de onda de rayos X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$)
- θ es el ángulo de difracción de la reflexión en los planos cristalinos (ángulo de Bragg),
- n es un número entero

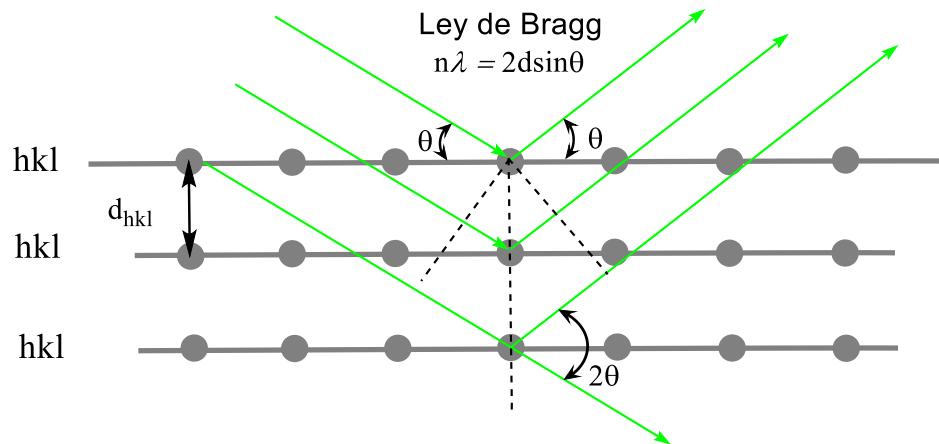


Figura 2.3 Difracción de rayos X cuando llega a un cristal

En el esquema, el haz de rayos X incidente y desviado es representado por las flechas verdes, las líneas de color azul corresponden a los planos cristalinos conocidos como índices de Miller (hkl) (Moshi A. et al.,2012).

El tamaño del cristal también se puede determinar por esta técnica a través de la ecuación de Sherrer:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$$

En la que

- L es el tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados (en Å) a lo largo de la dirección perpendicular al plano cristalográfico.
- K es una constante relacionada con la forma del cristal que normalmente se toma como 0.9
- β es el ancho medio del pico de difracción expresado en radianes (FWHM)
- hkl son los índices de miller del plano inicialmente analizado

A partir de la ecuación de Sherrer y las reflexiones de los planos, se puede calcular distancia interplanar del material gráfitico:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{sen } \theta}$$

Ahora bien, el número de láminas de grafeno (N) puede obtenerse a partir del tamaño del cristalito L_{hkl} y la distancia entre cristalitos d_{hkl} , usando la siguiente ecuación (Seresht R. et al., 2013)

$$N = \frac{L_{hkl}}{d_{hkl}}$$

2.3.3 Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM)

En Microscopía Electrónica de Transmisión, el espécimen es atravesado por un haz de electrones de alta energía, normalmente en un rango entre 80 y 200 kV, un requisito básico es que la muestra sea lo suficientemente delgada (~ 100 nm). Los electrones incidentes se dispersan sobre la muestra a medida que pasan a través de ella, se enfocan mediante una lente del objetivo, se amplifican con una lente de aumento (proyector), y finalmente producen la imagen deseada. La información se obtiene a partir de electrones transmitidos desviados y no desviados, electrones retrodispersados, secundarios, y fotones emitidos. Los electrones interactúan mucho más fuertemente con la materia que los rayos X o los neutrones con energías o longitudes de onda comparables. Un microscopio de transmisión de electrones puede formar imágenes mediante el uso de la abertura de difracción de electrones de área seleccionada ubicada entre el objetivo y las lentes del proyector. La parte principal del haz de electrones transmitido por la muestra consiste en electrones que no se han dispersado. El haz también contiene electrones que han perdido energía a través de las dispersiones inelásticas sin desviación de sus trayectorias, y electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos hkl (Poole C., 2003).

La formación del contraste en TEM depende de los procesos de interacción física entre los electrones y la muestra, principalmente en la dispersión y absorción de los electrones que la atraviesan (Karger Kocsis, 1999). Esta técnica es sensible a la estructura interna del material



(tamaño, forma y distribución de las fases dentro del material), a su composición y la estructura cristalina de las fases y el carácter de los defectos de los cristales (Braun D., 2004).

2.3.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener información estructural de una muestra. El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático, es decir, se produce debido a las colisiones entre fotones-moléculas. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente que va a depender de la estructura química de la muestra. Los espectros Raman surgen debido a la colisión inelástica entre la radiación monocromática incidente y las moléculas de la muestra, cuando se lleva a cabo la colisión, la radiación monocromática se dispersa en todas las direcciones, gran parte de esta radiación dispersada tiene una frecuencia que es igual a la frecuencia de la radiación incidente y constituye a una dispersión Rayleigh, la cual, no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra debido a que las moléculas vuelven al mismo nivel de energía que tenían antes del choque. Solo una pequeña fracción de la radiación dispersada tiene una frecuencia diferente de la frecuencia de la radiación incidente y constituye una dispersión Raman, la cual contiene información sobre la composición y estructura de la muestra debido a que las moléculas son excitadas a un estado vibracional distintos del que tenían antes del choque. Cuando la frecuencia de radiación incidente es mayor que la frecuencia de radiación dispersa, recibe el nombre Raman Stokes. Por otro lado, cuando la frecuencia de radiación incidente es más baja que la frecuencia de radiación dispersa, recibe el nombre Raman Anti Stokes (Sharma R. et al., 2016).

Al medir la dispersión Raman, se examinan los cambios de energía que acompañan la transición de un nivel de energía molecular a otro. Si bien, tal transición puede ocurrir entre diferentes niveles de energía electrónica, vibracional o rotacional, es casi exclusivamente la transición entre los niveles de energía vibracional que está asociada con la espectroscopia Raman (Slobodan S., 2008).

2.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC; *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica de análisis térmico que diferencia la tasa de flujo de calor de la muestra y la muestra de referencia, es decir, se basa en el calor absorbido o liberado cuando la muestra es calentada, enfriada o se lleva a una temperatura constante; los cambios en su capacidad calorífica se registran como los cambios en el flujo de calor. Esto permite la detección de transiciones como las de fusión, cristalización, transiciones vítreas, cambios de fase y curado (Haines J., 1998). En un DSC, la muestra es encapsulada en un material de alta conductividad térmica, siendo típicamente aluminio de alta pureza y otra de la misma naturaleza utilizada como referencia. Ambas muestras son colocadas en dos celdas independientes. Sobre estas celdas se tienen insertados sensores de temperatura para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales

Para la obtención del termograma, se utilizan dos circuitos de control, uno para el control de la temperatura promedio y otro para el control de la temperatura diferencial. En el circuito de control de temperatura promedio se utiliza para ajustar la temperatura entre la muestra y la referencia, llevándola a una velocidad determinada. El otro circuito de control tiene la función de mantener las muestras a una temperatura constante dado que se produce una diferencia de temperaturas debido a un cambio exotérmico o endotérmico o algún otro fenómeno que modifique la cantidad de energía, manteniendo una temperatura isotérmica (Skoog D., 2001).

2.3.6 Dispersión de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXS)

Si se dispone de un detector que recoja la radiación dispersada a ángulos grandes ($2\theta > 2^\circ$) se obtendrá información acerca de la estructura interna de los dominios cristalinos del material, de esta manera es posible estudiar el tamaño y forma de las celdas unitarias en los cristales, la simetría de los arreglos atómicos, las coordenadas de cada átomo en la celda unitaria, la

orientación de los cristales, el empaquetamiento de las cadenas poliméricas dentro de estos cristales e identificación de fases cristalinas (Braun D., 2004).

(Turner Jones et al., 1964) fueron los primeros en reportar la formación de alto contenido de cristal β -iPP. Introdujeron el valor de k_β para caracterizar la proporción de la modificación de β a través de la siguiente ecuación:

$$k_\beta = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

Donde $H_{\alpha 1}, H_{\alpha 2}, H_{\alpha 3}$ son las intensidades del pico de difracción del cristal α correspondiente a ángulos de $\theta = 7.1^\circ, 8.5^\circ$ y 9.4° , respectivamente, y $H_{\beta 1}$ es la intensidad del pico de difracción del cristal β correspondiente al ángulo $\theta = 8.1^\circ$. Siendo $H_{\alpha 1}, H_{\alpha 2}, H_{\alpha 3}$ las intensidades del pico de difracción del plano cristalino (110), (040) and (130) de la fase α , respectivamente y $H_{\beta 1}$ al plano cristalino (300) de la fase β en el polipropileno isotáctico.

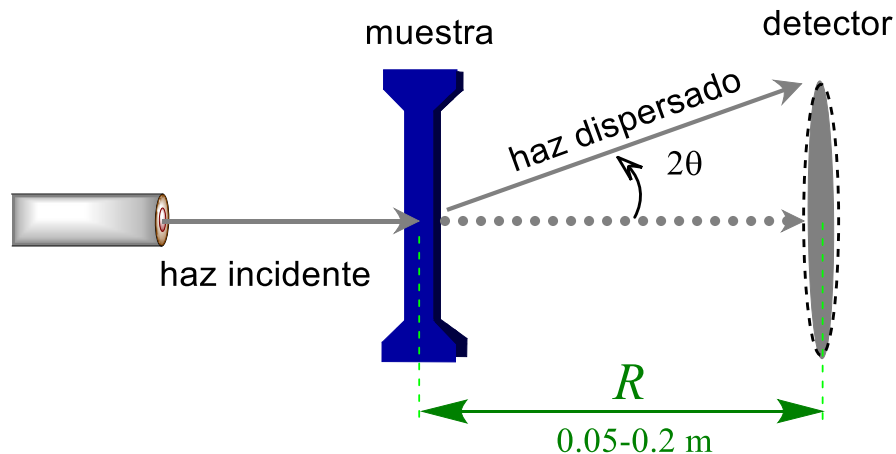


Figura 2.4 Dispersión de rayos X en ángulos amplios, R es la distancia muestra-detector (Stribeck, N., 2007)



2.3.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

En esta prueba la muestra no es destruida, las medidas se denominan dinámicas por que las propiedades mecánicas se determinan en condiciones oscilatorias. Una diferencia considerable del análisis dinámico mecánico (DMA, *Dynamic Mechanical Analysis*) respecto de análisis estático radica en la posibilidad de obtener información para los módulos como función de la temperatura o un intervalo de frecuencia. El módulo medido en DMA no es exactamente el módulo de Young que puede obtenerse de un análisis típico de esfuerzo-deformación y que es obtenido de la pendiente en la región lineal inicial. En DMA se calculan como respuesta a una onda sinusoidal que tiene lugar al módulo de almacenamiento (E') que es el componente elástico del módulo “en fase” con la carga aplicada y un módulo de pérdida (E'') que se refiere al componente viscoso “fuera de fase”. El módulo de almacenamiento está relacionado a la rigidez del material, mientras es módulo de pérdida está relacionado a la habilidad de la muestra para disipar la energía mecánica a través de movimientos moleculares. La relación de ambos módulos es la constante $\tan \delta$, la cual representa la habilidad de amortiguamiento relativa del material. Cuando un polímero se somete a una relajación o una transición donde existe un cambio marcado en las propiedades a una determinada temperatura se presenta un pico en la $\tan \delta$. El material polimérico a una baja temperatura es rígido y sus cadenas poseen una baja energía interna para moverse. Cuando se aplica calor al material, la energía interna del material se incrementa y las cadenas rígidas del polímero empiezan a moverse cuando la temperatura alcanza un valor crítico llamado temperatura de transición vítrea (T_g), que muchas veces es llamada relajación α . Esta relajación en la T_g es la transición más prominente, la cual ocurre cuando se inicia un movimiento micro Browniano en las cadenas del polímero. La temperatura de transición vítrea se ve afectada por varios factores tales como la flexibilidad del polímero, el volumen de los grupos funcionales, la polaridad de las moléculas, el porcentaje de cristalinidad de la muestra y la presencia de diluyentes. Las relajaciones que ocurren más rápido que la transición vítrea, es decir las β , δ , etc., corresponden a la rotación de los grupos finales, el movimiento de los grupos funcionales, la rotación de segmentos pequeños de la cadena principal, deslizamiento de cristales entre otros (Menard K., 1999).



Vale la pena mencionar que esta técnica es más sensible a la temperatura de transición vítrea que la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Además, se pueden localizar otras transiciones, como los movimientos de las cadenas laterales que no se detectan en el DSC. Los analizadores comúnmente empleados actualmente son de resonancia forzada, están diseñados para forzar a la muestra a oscilar a una frecuencia fija y están idealmente ubicados para analizar el desempeño del material en un intervalo de temperatura determinado. El analizador consta de varias unidades que controlan la deformación, la temperatura, la geometría de la muestra y el ambiente al que es sometida la muestra durante el análisis. Con el fin de determinar los módulos de almacenamiento y pérdida, así como la $\tan \delta$ de los nanocompuestos y evaluar su respuesta en función del contenido y tipo de nanotubos empleados en el material, se empleó DMA. Los análisis fueron llevados a cabo en un analizador dinámico-mecánico de Thermal análisis modelo DMA-8000, marca Perkin Elmer operado bajo las siguientes condiciones: frecuencia 1 hz, intervalo de temperatura $-40 \rightarrow 100$ °C, velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Las dimensiones de las probetas obtenidas en el baño de glicerina fueron las siguientes: longitud:30 mm, ancho: 8.20 mm, espesor:0.60 mm.

3. Resultados

3.1 Funcionalización del óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno oxidadas

3.1.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja

Con la finalidad de evidenciar los grupos funcionales presentes en el grafito grado microscopía antes y después del tratamiento de oxidación, las muestras fueron analizadas mediante FTIR. En la Figura 3.1 se muestra el espectro FTIR para el grafito, se puede apreciar la ausencia de grupos oxigenados sobre el material.

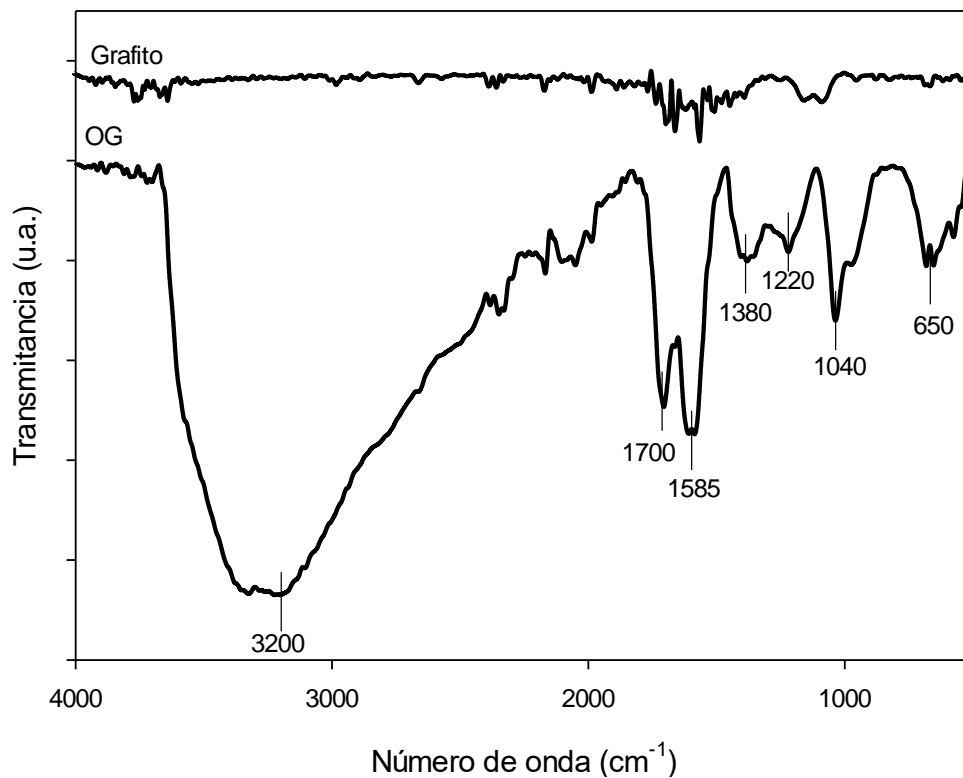


Figura 3.1. Espectro FT-IR correspondiente a la aparición de grupos oxigenados en las láminas de grafeno

Por otro lado, después del tratamiento de oxidación al grafito, se presenta una banda ancha localizada en 3200 cm^{-1} relacionada a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) de moléculas de agua intercaladas sobre los planos basales de las hojas del óxido de grafito (Zhang Y. et al., 2011; Krishna R. et al., 2015). El pico que aparece en 1700 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de estiramiento de grupos carboxilo-carbonilo (C=O) de las funcionalidades del grupo carboxílico (COOH) que pueden estar localizados presumiblemente en los límites de las hojas. El pico contiguo ubicado en 1585 cm^{-1} hace referencia a los dominios aromáticos, es decir, a las regiones gráficas que no se oxidaron (C=C). La señal en 1380 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de flexión del O-H de los grupos COOH (Shao G., et al., 2012); una banda en 1220 cm^{-1} corresponde al modo epoxi (C-O) (Song J. et al., 2014; Karkar S. et al., 2014; Bradder P. et al., 2011). La presencia de la banda localizada a 1040 cm^{-1} es asignada al modo de estiramiento del grupo alcoxy (C-O) que se presume puedan estar distribuidos sobre la superficie de los planos, y finalmente la vibración de los grupos alcohol (O-H) fuera del plano a 650 cm^{-1} . De esta forma fue posible determinar que el grafito, ahora óxido de grafito (OG) está formado por láminas de grafito con grupos funcionales que consisten en grupos oxigenados enlazados químicamente a los átomos de carbono.

La Figura 3.2 muestra el espectro de FTIR del ácido pimélico, se puede observar la presencia de bandas localizadas en 2939 cm^{-1} y 2869 cm^{-1} asociadas a las vibración simétrica y asimétrica del estiramiento de los hidrógenos del metileno (-CH₂-) provenientes de la cadena alifática (González A. et al., 2016). La señal a 1690 cm^{-1} es atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos funcionales carbonilos (-C=O) que se encuentran presentes en ambos extremos de la molécula, mientras que la banda a 1434 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión en el plano de los enlaces O-H de los grupos carboxílicos (C-O-H), finalmente el pico en 1270 cm^{-1} se le atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O. La banda aguda a 916 cm^{-1} es asignado a las vibraciones de flexión fuera del plano de enlaces de O-H (Mitra T. et al., 2013).

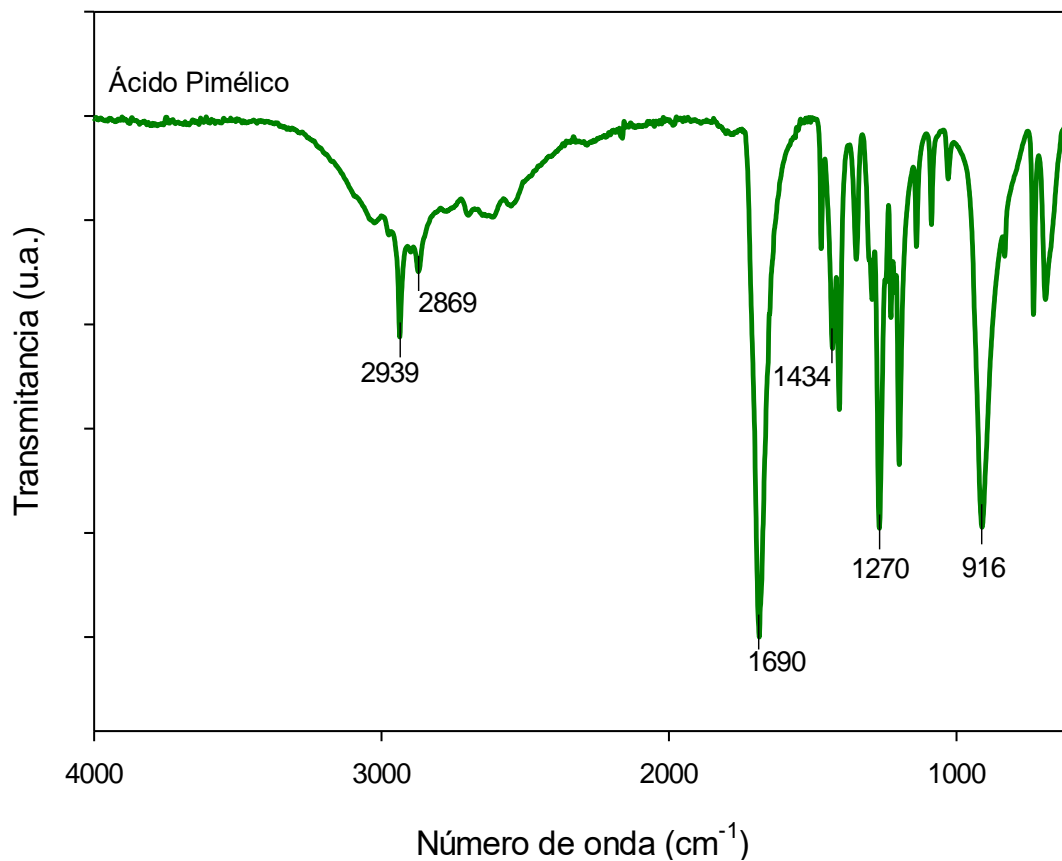


Figura 3.2 Espectro FT-IR del Ácido Pimélico

Una vez conocidas las bandas características del agente nucleante se realizó la funcionalización del ácido pimélico en forma de pimelato de calcio en el óxido de grafeno, para efecto de comparación, el espectrograma del material funcionalizado (OG-f) fue desplazado verticalmente respecto al espectro del ácido pimélico tal como se muestra en la Figura 3.3. Al examinar el espectro del OG-f, las bandas en 2939 cm^{-1} y 2869 cm^{-1} indican la existencia de vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de enlaces C-H de la cadena alifática del ácido pimélico. Esto sugiere una funcionalización exitosa de moléculas de ácido a la superficie de los cristales de OG, tales bandas sólo pueden proceder de la molécula del ácido pimélico puro, que son visibles en los espectros, así como la banda en 1690 cm^{-1}

Por otro lado, en el espectro de la Figura 3.4 correspondiente a las nanoplaquetas de grafeno, se aprecian bandas características a la vibración de los anillos aromáticos (C=C-C) en 1674 y

1510 cm^{-1} . Cuando las nanoplaquetas fueron sometidas a un tratamiento oxidativo se observaron grupos funcionales del tipo epoxi (C-O) en 1150, 1080 y 950 cm^{-1} , que representan una modificación de la red grafénica. La banda en 2970 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo metil (C-H) que presenta el anillo aromático.

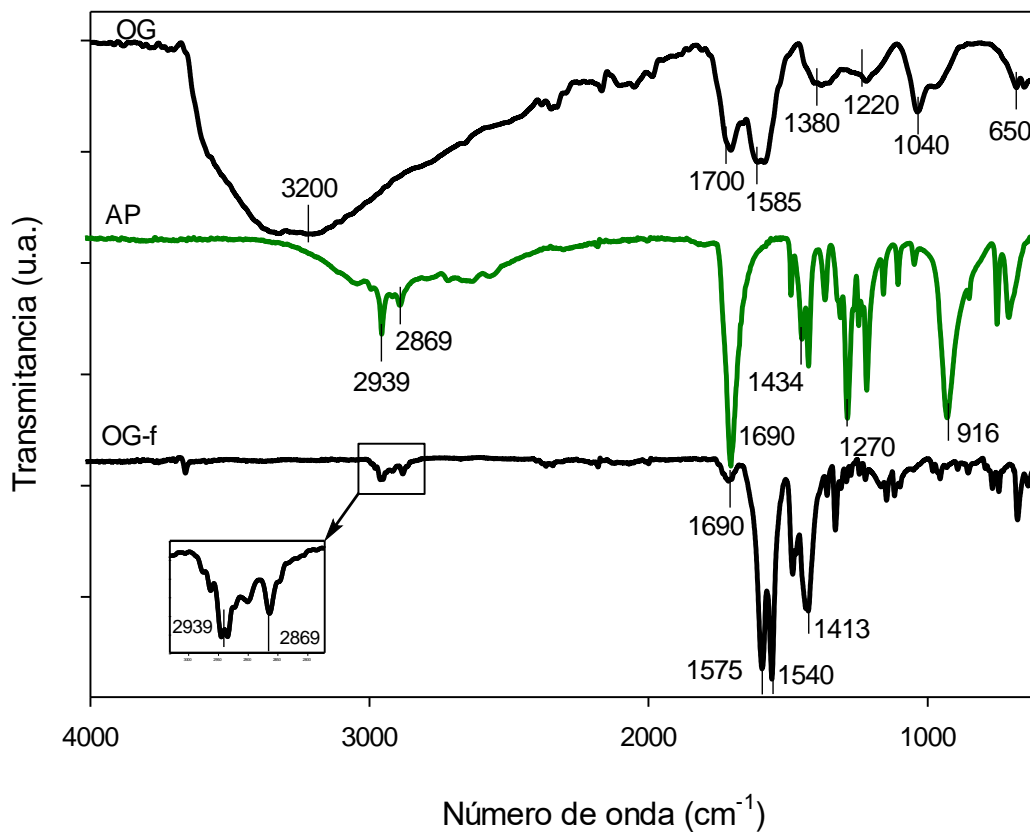


Figura 3.3. Funcionalización del óxido de grafeno

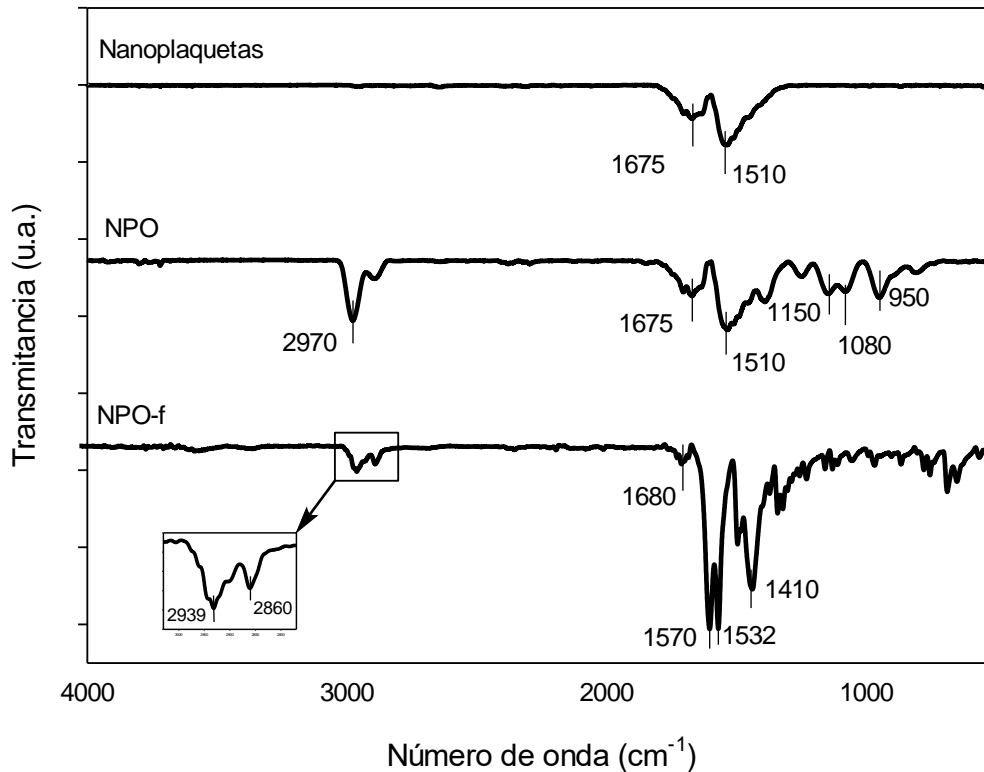


Figura 3.4 Funcionalización de nanoplaquetas de grafeno

Cuando las nanoplaquetas son funcionalizadas, el espectro de las NPO-f es muy similar a el espectro del OG-f. Al igual que para el OG-f, las bandas características relacionadas con el ácido pimélico puro se pueden distinguir. En 2939 y 2860 cm^{-1} son visibles dos bandas características asignadas a enlaces C-H de las cadenas alifáticas. La aparición de estas bandas demuestra que las moléculas de AP están también unidas a la superficie de las NPO. En ambos espectros de NPO-f y OG-f surgen dos bandas nuevas en un rango de 1575 -1570 cm^{-1} y 1413-1410 cm^{-1} , que son característicos de los carboxilatos alifáticos y se asignan a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del grupo carboxilo en las sales metálicas. Mientras que las bandas en el rango de 1540 – 1532 cm^{-1} es una señal asignada a un grupo carboxilo dentro de la estructura del pimelato de calcio.

Las señales detectadas en $\sim 1575\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ y $1413\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a vibraciones de estiramiento simétricas (ν_{sim}) y asimétricas (ν_{asim}) de los grupos carboxilato (COO^-), de acuerdo a la literatura la distancia entre estos iones indica el tipo de coordinación entre el metal

y un carboxilo. Esta separación da origen a tres tipos de coordinación: unidentado, bidentado puenteado y bidentado quelante, que son listados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores de $\Delta = \nu_{asim} - \nu_{sim}$ para tipos de coordinación entre un catión metálico bivalente y un ion carboxilato (Kutscher J. et al., 1996)

Tipo de coordinación	Valores de Δ (cm ⁻¹)
unidentado	200-300
bidentado quelado	40-80
bidentado puenteado	140-170

Se puede apreciar en el espectro del OG-f la presencia de bandas correspondientes a las vibraciones ν_{asim} y ν_{sim} de 1575 y 1413 cm⁻¹, respectivamente, se posee un valor de $\Delta = 162$ cm⁻¹, de acuerdo con la literatura este resultado podría sugerir que el AP está químicamente respaldado por un enlace bidentado en forma de puente sobre el OG a través del Ca⁺² como vínculo entre el soporte-molécula orgánica. La aparición de estas bandas indica la formación de nuevos enlaces que involucran átomos de calcio, que conectan grupos carboxílicos dentro de la estructura del de AP con grupos unidos a las capas OG y NPO.

3.1.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman puede confirmar los cambios estructurales del grafito antes, después de la oxidación y funcionalización. La interpretación de los espectros Raman puede ser empleada para diferenciar estructuras que dependan fundamentalmente de sitios de átomos de carbono con hibridación sp².

En la Figura 3.5 se muestra que el grafito posee un ancho de banda estrecho no muy intenso a 1315 cm⁻¹ denominado banda D, esta banda es atribuida a los modos de respiración de los átomos de carbono sp² de los anillos bencénicos (Ferrari A. et al., 1999), a su vez es este modo se activa en presencia de carbonos desordenados causado por los bordes y defectos del grafito refiriéndose a las especies moleculares enlazadas al plano basal que origina un cambio en la hibridación de sp² a sp³ (Kudin K., et al., 2008). La señal en 1580 cm⁻¹ del grafito presenta

una señal intensa y bien definida la cual se denomina banda G, esta señal se origina por las vibraciones en el plano de átomos de carbono sp^2 , indicando su simetría y cristalinidad (ver Figura 3.5).

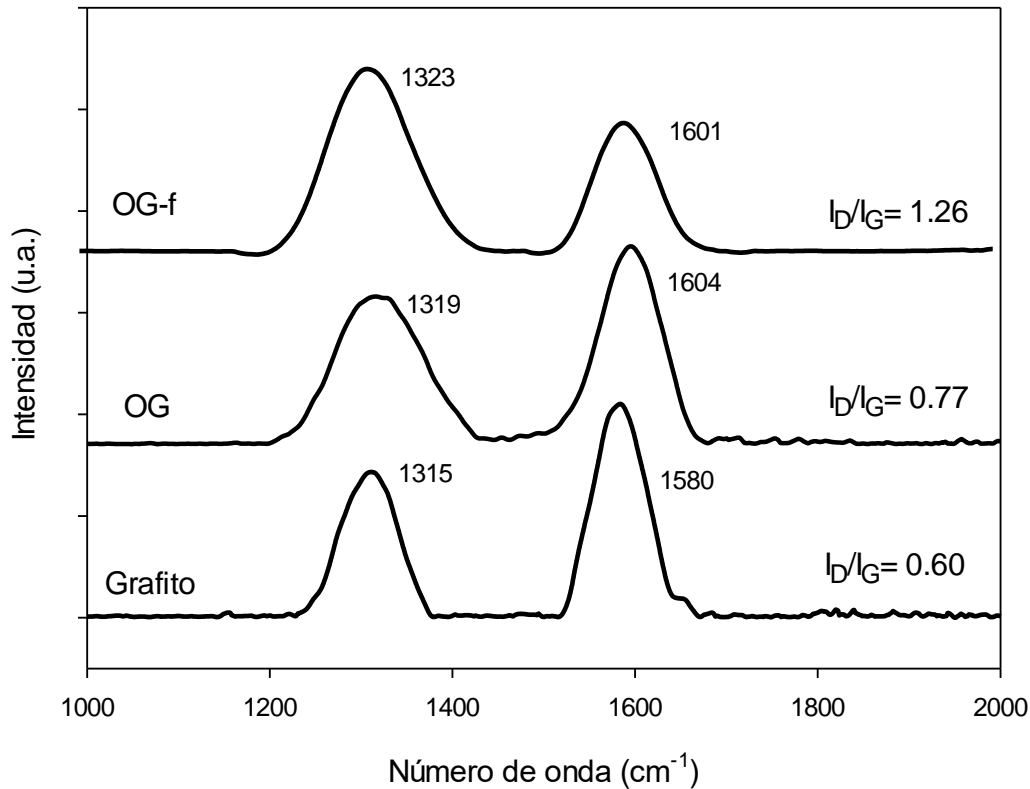


Figura 3.5 Espectros Raman grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno

El espectro del grafito muestra que la banda G es mayor que la banda D, lo que resulta en una estructura ordenada (alta cristalinidad). Sin embargo, cuando el grafito es oxidado ambas bandas experimentan cambios. La banda D se ensancha y se desplaza a mayores números de onda indicando una interrupción de la red hexagonal original del grafito atribuida a los grupos funcionales inducidos en el esqueleto de las láminas de carbono que funcionan como defectos. En el espectro del óxido de grafeno, la banda G se desplaza hacia mayores números de onda, esto ha sido atribuido a la influencia del número de defectos y dobles enlaces aislados los cuales pueden vibrar a mayores frecuencias sin la interacción de otras láminas. Una vez que el óxido de grafeno es funcionalizado la banda D aumenta en intensidad, este aumento

está relacionado al incremento en el número de defectos (Hsiao M. et al., 2010; Fang M. et al., 2009).

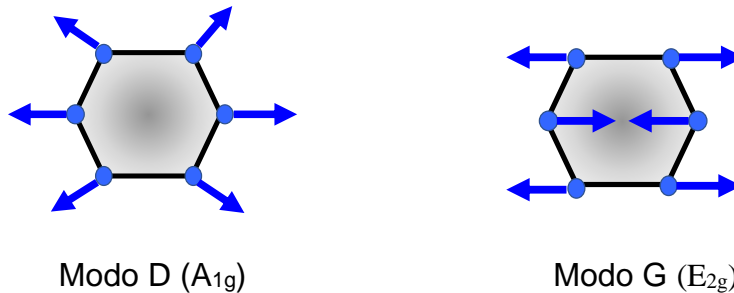


Figura 3.6 Movimiento de carbonos en el modo D y G

La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) se puede usar para caracterizar el nivel de desorden de materiales gráfiticos. La relación I_D/I_G para el grafito, OG y OG-f es 0.60, 0.77 y 1.26 respectivamente. Después de la oxidación del grafito, la relación I_D/I_G para el OG muestra un aumento. Esto es porque al pasar de grafito a óxido de grafeno se crean defectos en la red gráfitica sp^2 durante el proceso de oxidación. Estos resultados concuerdan con los resultados FTIR. El OG-f muestra un aumento en la relación I_D/I_G respecto al OG. (Kuila T. et al., 2017) reportaron que la funcionalización covalente en el óxido de grafeno es razón de la alta relación I_D/I_G . Estos resultados corroboran la modificación del óxido de grafeno con ácido pimélico.

La Figura 3.7 muestra los espectros Raman de las nanoplaquetas oxidadas, en ella se aprecia un ligero cambio de la banda G a números de onda más pequeños, así como un cambio en la relación I_D/I_G respecto a las nanoplaquetas blanco. Este incremento en D/G se atribuye al incremento del carbono hibridado sp^3 atribuido a la presencia de grupos funcionales inducidos en la oxidación de las nanoplaquetas. La funcionalización de las nanoplaquetas es demostrado en el incremento de la relación D/G y de la intensidad de la banda D. Este incremento refleja que el desorden en el carbono aumentó cuando la molécula de ácido pimélico se insertó sobre el material oxidado, pasando de $I_D/I_G=0.81$ en NPO a $I_D/I_G=1.33$ en NPO-f.

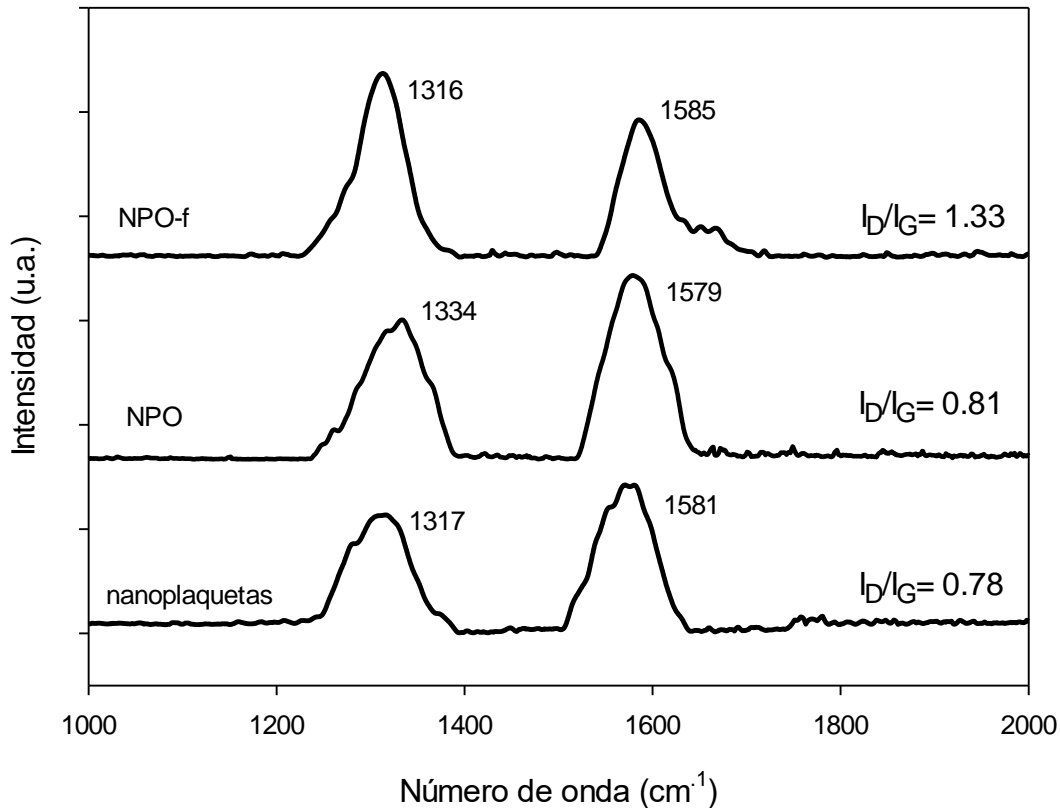


Figura 3.7 Espectros Raman nanoplaquetas blanco, nanoplaquetas oxidadas y nanoplaquetas funcionalizadas

3.1.3 Análisis de Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X confirmó la oxidación y funcionalización de los materiales grafénicos, en la tabla 3.2 se concentran los diferentes parámetros estructurales presentando los cambios que sufren los materiales de partida.

El patrón de difracción de rayos X del grafito se presenta en la Figura 3.8 el cual se observa un pico de difracción que corresponde al plano (002) en $2\theta=26.57^\circ$, este pico estrecho indica un alto grado de ordenamiento de las láminas en el grafito, en donde este material presenta un aproximado de 70 láminas, utilizando la fórmula de la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$) se obtuvo la distancia entre los planos de la red cristalina de 0.335 nm similar a lo reportado por (Hu Y. et al., 2001).

Tabla 3.2 Parámetros estructurales de los materiales de carbono

Muestra	2θ (°)	FWHM (°)	Distancia interplanar d_{hkl} (nm)	Tamaño del cristal L_{hkl} (nm)	Número de láminas \approx
Grafito	26.57	0.3512	0.335	23.3	70
OG	11.22	2.0600	0.788	3.87	20
OG-f	10.26	0.2	0.862	40	46
Nanoplaquetas	26.42	0.5512	0.337	14.81	44
NPO	26.3	0.5977	0.339	13.65	40
NPO-f	26.42	0.50634	0.3373	16.12	48

Después de la oxidación del grafito prístino a óxido de grafeno, el pico de difracción del plano (002) se desplaza a un ángulo inferior en $2\theta = 11.22^\circ$ que corresponde a una distancia entre capas de 0.788 nm representando un poco más del doble de la distancia que separa las láminas en el grafito, provocado por la inserción de grupos funcionales intercalados entre láminas, esta señal también presenta un pico más ancho que es considerado como una reducción en el tamaño de los cristales (ver tabla 3.2). La separación entre láminas del OG coincide con estudios previos donde el espaciamiento está en el rango de $\sim 0.5\text{-}0.9$ nm dependiendo del número de moléculas de agua intercaladas (Seresht R. et al., 2013). Por otro lado, el pico en $2\theta=26.2^\circ$ corresponde al grafito que no se oxidó y finalmente la señal en $2\theta=42^\circ$ es atribuida al plano (100).

Después de la funcionalización del OG con AP aparecieron nuevos picos. El primer pico encontrado en el patrón de difracción es el carácter del dicarboxilato metálico en ángulos bajos presentándose en $2\theta=7.46^\circ$ correspondiente al plano (001). La intensidad de este pico en los pimelatos implica que los átomos con mayor factor de dispersión se posicionan en ese plano cristalográfico, que en este caso son los cationes Ca^{+2} . En la molécula de pimelato de calcio los cationes están rodeados por aniones COO^- formando una zona polar; entre las dos zonas polares están situados los cinco grupos CH_2 del ácido pimélico, es decir, los aniones se distribuyen linealmente entre las dos zonas polares (Janevski A. et al., 2015). La distancia entre las zonas polares puede ser calculada a través de la ecuación de Bragg, esta distancia tiene un valor de $d_{(\text{polar})} = 11.85 \text{ \AA}$ que corresponde a la periodicidad a lo largo del eje c de la

molécula orgánica que está cerca del espaciado entre cadenas del iPP con un valor de 11 Å. Lo que indica una similitud estructural entre el agente nucleante y la matriz para una eficiente nucleación del cristal β . Esta eficiencia la reporta (Li X. et al., 2001), sugiriendo que los aditivos con un espaciado en el plano (001) superior a 13 Å los segmentos moleculares de polipropileno son flexibles y fáciles de rotar, argumentando que los núcleos β formados sobre la superficie de los aditivos son propensos a una recristalización hacia núcleos α . En contraste, cuando los aditivos tienen un espacio inferior a 10 Å las cadenas del iPP tienen dificultades para acomodarse. Por lo tanto, de acuerdo a estos dos últimos requisitos algunos agentes nucleantes pueden ser inefectivos si no cumplen con las especificaciones descritas. Por otro lado, de acuerdo con (Kawai T. et al., 2002) el crecimiento de la fase β -iPP en la superficie de un sustrato puede ocurrir en el caso de que no haya una coincidencia exacta entre las distancias cristalográficas.

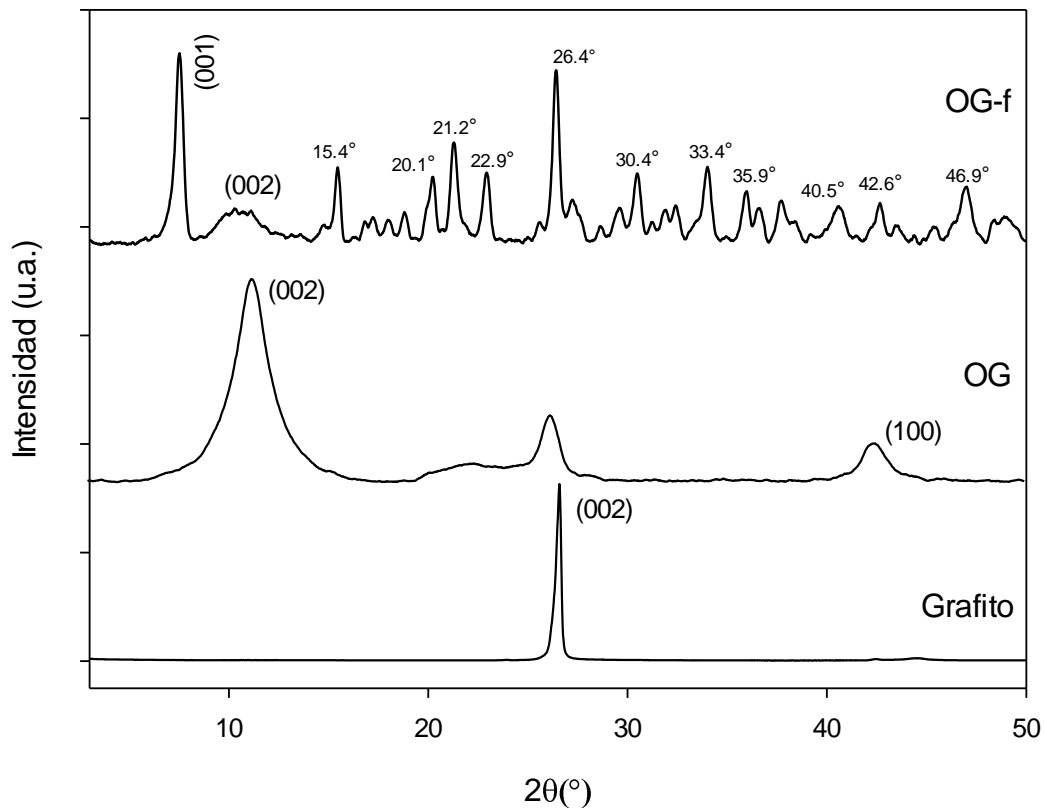


Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos X del grafito, óxido de grafeno y c) oxido de grafeno funcionalizado

El pico característico del plano (002) del OG prevalece en el OG-f en $2\theta=10.26^\circ$ presentando un pequeño cambio de posición e intensidad, ahora el pico es ancho y débil, que representa un desorden estructural de las láminas del OG-f atribuido a la intercalación de las moléculas de ácido pimélico entre las hojas del OG (Yuan B., 2014), es decir, este ancho de pico se debe al cambio de espacios entre un cristalito y otro. La intercalación de estas moléculas es corroborada con el incremento del espaciamiento del OG→OG-f con valores de 0.788 a 0.862 nm respectivamente. La existencia del agente nucleante soportado en el OG-f, como se mencionó, aún con los lavados con acetona del OG-f, en el difractograma muestra que el pimelato de calcio posee planos cristalinos en $2\theta=15.4, 20.1, 21.2, 22.9, 26.4, 30.4, 33.4, 35.9, 40.5, 42.6, 46.9^\circ$ (Qiang D., 2008), que corrobora la presencia de AP sobre el OG.

En la Figura 3.9 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las nanoplaquetas blanco hasta su funcionalización. En primer lugar puede observarse que el patrón de difracción para las nanoplaquetas blanco posee una señal muy similar a la del grafito, con la diferencia en que las nanoplaquetas sufren una pequeña modificación en la anchura del pico $2\theta=26.42^\circ$ que repercute directamente en el número de láminas, siendo de 44. De los resultados mostrados se puede concluir que el número de láminas entre el grafito y las nanoplaquetas puede ser un factor importante en las propiedades de resistencia al impacto en la matriz de iPP. En segundo lugar, cuando las nanoplaquetas son oxidadas no presentan cambios estructurales lo cual se podría deber al tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) vía radiación microondas, el cual no es lo suficiente agresivo para una des-laminación para la inserción de grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno, manteniendo así, una distancia interplanar de las NP blanco y NP-O con un valor de $d=0.337\text{nm}$ y $d=0.339\text{ nm}$ respectivamente. Con la funcionalización de las NPO con AP, el patrón de difracción de las NP-f permite deducir que la modificación solamente se lleva a cabo en la superficie o bordes del material, ya que se logra observar la presencia del dicarboxilato metálico en el plano cristalográfico (001) ubicado en 7.53° aunque con menor intensidad respecto al OG-f.

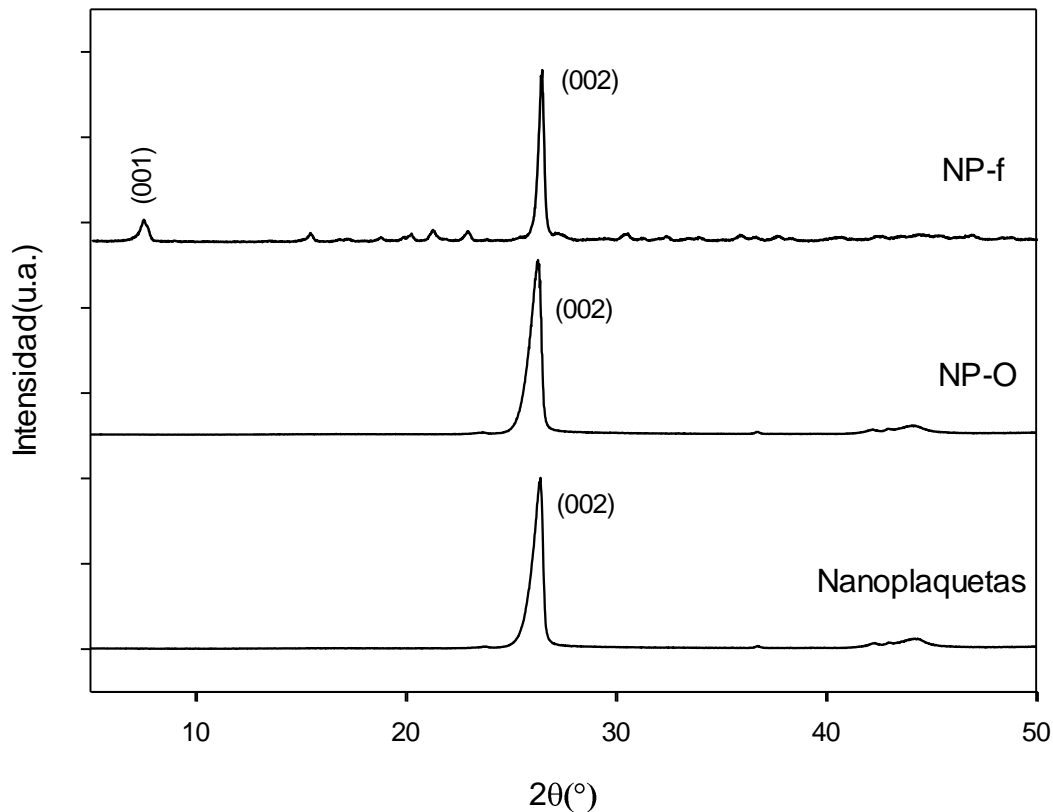


Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos X de las nanoplaquetas blanco, nanoplaquetas oxidadas y nanoplaquetas funcionalizadas

3.1.4 Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

La técnica de microscopía de transmisión de electrones se empleó con el propósito de visualizar los cambios en la morfología de los materiales gráfenicos oxidados y funcionalizados. En la Figura 3.10 a) se muestra la imagen del OG, se puede apreciar que la estructura tiene dobleces sobre sí misma con regiones translúcidas y otras no. Las áreas de mayor transparencia indican láminas delgadas de unas pocas capas de óxido de grafeno. La topología corrugada tal como lo sugiere (Stobinski L. et al., 2014) puede deberse a la existencia de grupos funcionales oxigenados. Esta morfología corrugada es un factor que puede llegar a influir en la tenacidad de los nanocompositos polímero/grafeno. Por su parte, (Rafiee M. et al.,

2010) reportó que estas arrugas del grafeno pueden mejorar la adherencia con la matriz polimérica mediante un enclavamiento mecánico.

La imagen del OG-f se muestra en la Figura 3.10 b) en donde es posible observar morfologías esféricas distribuidas en la parte central de las láminas, así como algunas aglomeraciones, lo que indica claramente que los gránulos están formados por pimelato de calcio formado en la reacción de hidróxido de calcio y ácido pimélico durante la funcionalización del OG. Es posible que la inserción de grupos funcionales polares que presenta el agente nucleante sobre el OG de como resultado una interacción entre láminas adyacentes (Yan J. et al., 2012), resultando en una estructura más densa. Estos resultados dan soporte a los estudios por DRX los cuales sugieren un aumento en el número de láminas al funcionalizar el OG.

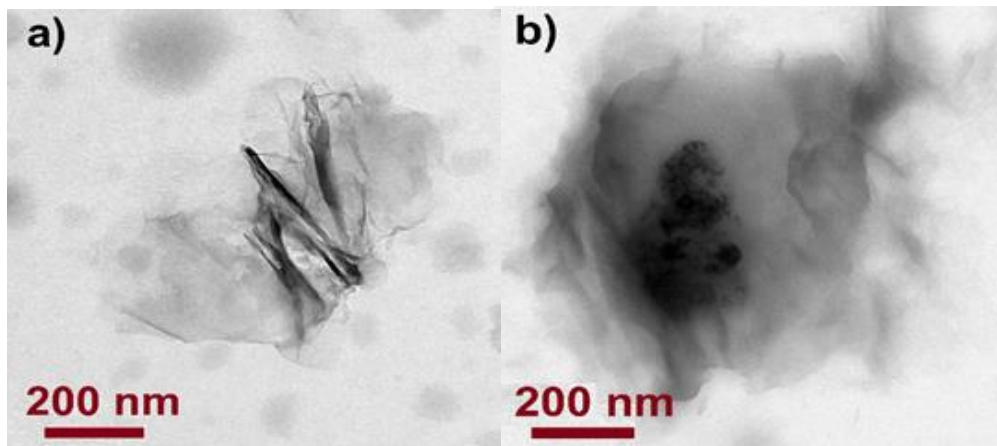


Figura 3.10 Micrografías TEM de a) OG y b) OG-f

Las micrografías de la Figura 3.11 corresponden a las NPO y NPO-f, para las NPO la imagen presenta una morfología de varias tonalidades hasta que logran verse oscuras, estas tonalidades se le atribuye al apilamiento de láminas. Para las NPO-f se aprecia en la parte central tonalidades difusas, sin forma lo cual se podría deber a las moléculas orgánicas que se insertaron en la superficie de las NPO.

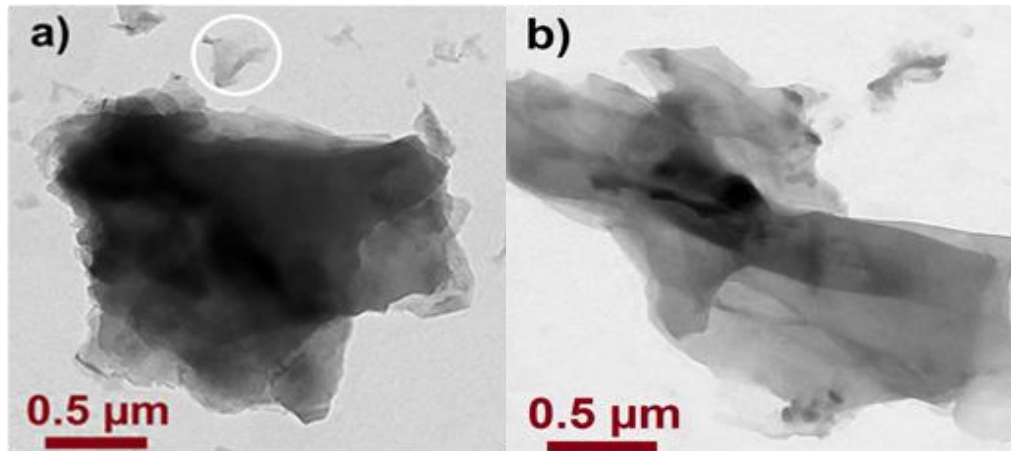


Figura 3.11 Micrografías TEM de a) NPO y b) NPO-f

3.2 Caracterización de los nanocompositos

3.2.1 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.2.1.1 *Cristalización isotérmica en inyectora de plástico para la obtención de probetas*

Se realizaron estudios DSC para estudiar el comportamiento de fusión de los nanocompositos cristalizados de acuerdo al procedimiento de inyección. Para seleccionar apropiadamente la temperatura de cristalización en estudios previos se reporta que la temperatura a la cual se favorece la fase cristalina β es entre 105 y 140 °C de la cual fue seleccionada una temperatura de 130 °C en nanocompositos de nanoplaquetas funcionalizadas/iPP con el fin de determinar el crecimiento de la fase β (Mollova A. et al., 2013). La elección de esta temperatura promueve dos picos de fusión por duplicado a temperaturas de 138 y 147 °C para todas las muestras funcionalizadas como se observa en la Figura 3.12, el hombro que aparece a la derecha del pico de fusión de baja temperatura (β') está relacionado con cristales pequeños e imperfectos lo cual trae consigo una inestabilidad estructural.

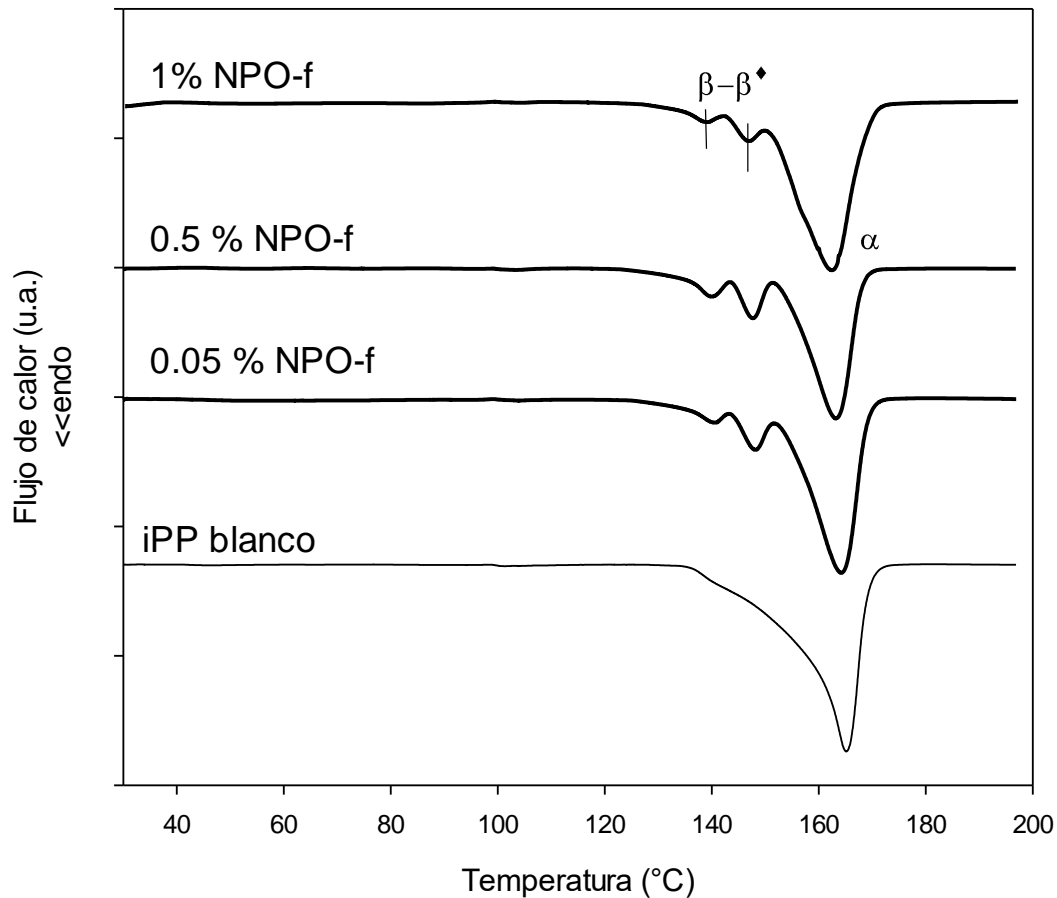


Figura 3.12 Endotermas de fusión de 0.05, 0.5 y 1 % de nanoplaquetas funcionalizadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 130 °C

(Varga J. et al., 1999) reporta que a $T_c < 120$ °C existe una tendencia de recristalización $\beta-\beta'$, es decir, hay una recristalización dentro de la fase β a nivel lamelar, estas imperfecciones cristalinas durante el calentamiento funden parcialmente sometiéndose a un proceso de engrosamiento lamelar y por lo tanto funden a mayores temperaturas. Se ha encontrado que esta tendencia de recristalización aumenta con la disminución de la T_c , la razón es que la estructura de las muestras cristalizadas a temperaturas más bajas (más lejos de las condiciones de equilibrio) es menos regular y menos estable, y a altas temperaturas de cristalización más altas $T_c > 135$ °C las muestras cristalizan lentamente. Los resultados para las muestras de 0.05, 0.5 y 1 % de nanoplaquetas funcionalizadas/iPP tal como se muestra en la Figura 3.12 no presentan cristales β bien desarrollados que son de mayor tamaño, que



tienen mayor temperatura de fusión y son lo suficientemente estables para no experimentar la transición β - β' , por lo tanto, se optó por la selección de otra metodología para crecer la fase β en la matriz, ya que a través del método de inyección no se mantuvo una temperatura de cristalización estable.

3.2.1.2 Cristalización Isotérmica en baño de glicerina para la obtención de probetas

Se llevaron a cabo experimentos en baño de glicerina a una temperatura de cristalización de 130 °C para la muestra de 0.05 % de nanoplaquetas funcionalizadas/iPP con el objetivo de asegurar una temperatura uniforme en toda la muestra. En la Figura 3.13 puede notarse que el iPP presenta dos picos de fusión, uno a aproximadamente a 155 °C y el otro a 164 °C, el primero de ellos a menor temperatura atribuido a la presencia de cristales β mientras que el segundo pico es asignado a los cristales α . La menor temperatura de fusión de los cristales β puede estar relacionado a la menor densidad cristalina en comparación con los cristales α . La adición de 0.05 % de NPO-f al iPP altera los comportamientos de fusión en la matriz evidenciado por picos amplios en comparación con el iPP puro. Esto indica que los cristales se están volviendo más gruesos y menos homogéneos (Kalaitzidou K. et al., 2008).

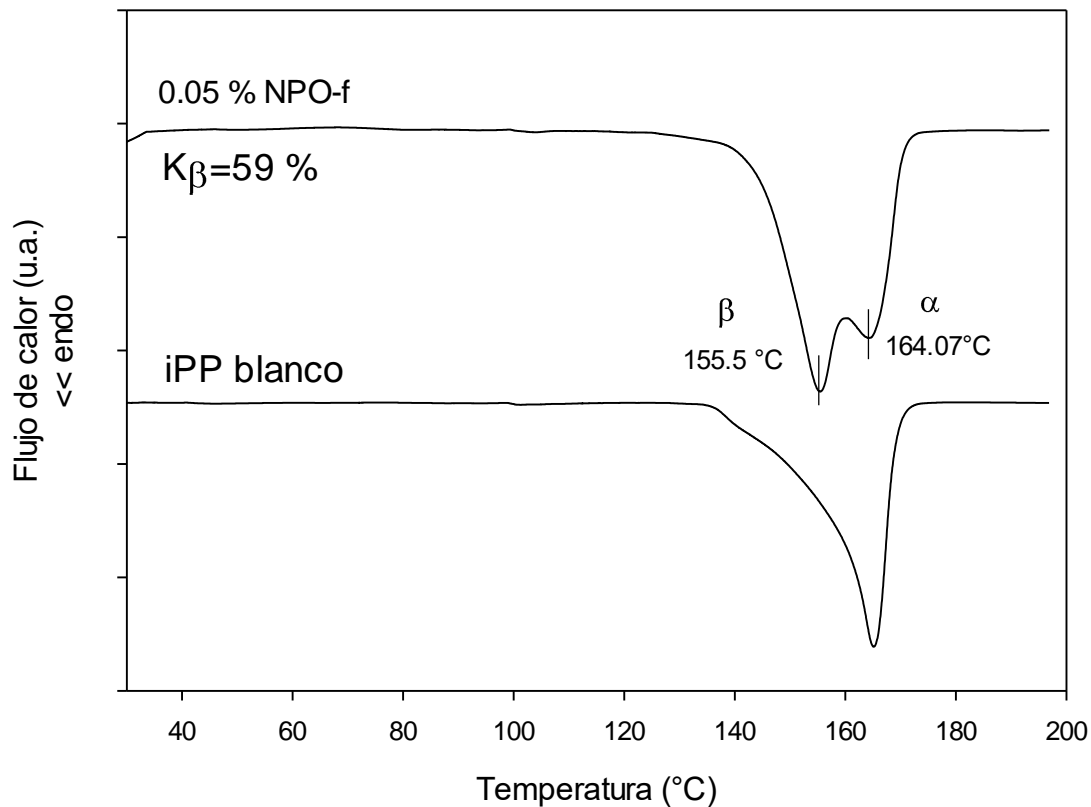


Figura 3.13 Endoterma de fusión de 0.05 % nanoplaquetas funcionalizadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 130 °C en baño de glicerina

Al probar una temperatura de cristalización de 120°C se puede observar de la Figura 3.15 que se originan dos picos de fusión por separado para la muestra de 0.05 % de NPO-f/iPP, quedando en manifiesto la presencia de dos poblaciones cristalinas diferentes más homogéneas. Por consiguiente, los experimentos de cristalización isotérmica en todas las muestras se realizaron a una T_c de 120°C. Las muestras de 1,0.5 y 0.05 % de NPO-f presentan un primer pico encontrado a menor temperatura en 150 °C que es asignado a la presencia de cristales β y el segundo alrededor de 163°C que se relaciona con la presencia de cristales α . Estos picos mostraron una diferencia en intensidad a medida que la concentración de nanoplaquetas funcionalizadas disminuye del 1 al 0.05 %, surgiendo una correlación directa entre el porcentaje en peso de nanoplaquetas funcionalizadas y la cantidad de cristal β ,



observando que la endoterma de fusión de β se vuelve dominante al llegar a la concentración de 0.05 % de NPO-f en iPP.

Por otro lado, los nanocompositos de iPP que contienen NPO y OG solo presentan un pico de fusión alrededor de 162 °C atribuido a la fusión de cristales α , lo cual implica que las nanoplaquetas oxidadas y el óxido de grafeno promueve solamente la formación de cristales α durante la cristalización corroborando su incapacidad de promover el cristal deseado. Se ha sugerido que la baja dispersabilidad del OG limita considerablemente su eficiencia de nucleación en la matriz de iPP, el OG al poseer en su estructura dominios grafiticos y grupos oxigenados lo vuelven altamente hidrófilo y apenas disperso en iPP. Por lo tanto, se han empleado injertos hidrofóbicos en la superficie del OG compatibles con el iPP hidrofóbico (Yun Y. et., 2011). Con el fin de cuantificar la cantidad de cada una de las fases presentes en las muestras, se obtuvieron las entalpías de fusión de la fase cristalina β ($H_{f,\beta}$) y de la fase cristalina α ($H_{f,\alpha}$) a través de una separación de áreas en las endotermas de fusión de acuerdo al método de la línea vertical. El contenido de β fue determinado por la siguiente ecuación:

$$K_{\beta} = \frac{X_{\beta}}{X_{\beta} + X_{\alpha}} = \frac{\frac{H_{f,\beta}}{H_{f,\beta}^0}}{\frac{H_{f,\beta}}{H_{f,\beta}^0} + \frac{H_{f,\alpha}}{H_{f,\alpha}^0}}$$

donde X_{α} y X_{β} son el grado de cristalinidad de la forma α y β , respectivamente, y $H_{f,\alpha}^0$ y $H_{f,\beta}^0$ son las entalpías de fusión de las formas α y β cristalizadas completamente, siendo 178 J/g para la fase α y 170 J/g para la fase β , mientras que $H_{f,\alpha}$ y $H_{f,\beta}$ corresponden a las entalpías de fusión de las formas α y β en las muestras. $H_{f,\alpha}$ y $H_{f,\beta}$ pueden ser determinadas del área bajo la curva de los picos de α y β (Varga J. et al., 2011).

Como puede apreciarse en la Tabla 3.3 las muestras de iPP con 0.05 % NPO-f y 0.05 % OG-f presentan los valores más altos de cantidad de fase β de 72 y 75 % respectivamente, siendo muy cercanos entre sí. De acuerdo con (Zury A. et al., 2018) a bajos contenidos de OG con agente nucleante (0.05%) en la matriz de iPP da lugar al aumento del cristal β , mejorando la

capacidad de dispersión del material en la matriz de iPP previniendo la formación de aglomerados.

Tabla 3.3 Temperatura de fusión, cristalinidad y contenido de cristal β en iPP con contenidos de NPO, NPO-f, OG y OG-f

Muestra	$T_{f\beta}$ (°C)	$T_{f\alpha}$ (°C)	$H_{f\beta}$ (J/g)	$H_{f\alpha}$ (J/g)	X_{β}	X_{α}	X_{total}	K_{β} (%)
iPP	---	165.13	---	135.0		0.75	0.75	
0.05 iPP+NPO	---	163.78	---	142.9	---	0.80	0.80	---
0.5 iPP+NPO	---	163.01	---	147.5	---	0.82	0.82	---
1.0 iPP+NPO	---	163.73	---	137.4	---	0.77	0.77	---
0.05 iPP+NPO-f	152.30	164.02	98.57	39.92	0.58	0.22	0.80	72.17
0.5 iPP+NPO-f	150.32	162.53	92.27	48.12	0.54	0.27	0.81	66.82
1.0 iPP+NPO-f	149.5	162.11	82.41	50.12	0.49	0.28	0.77	63.33
0.05 iPP+OG	---	161.94	---	141.0	---	0.80	0.80	---
0.5 iPP+OG	---	161.03	---	135.2	---	0.76	0.76	---
1.0 iPP+OG	---	163.46	---	138.3	---	0.77	0.77	---
0.05 iPP+OGf	150.55	162.37	102.3	36.14	0.60	0.20	0.80	75.0
0.5 iPP+OGf	150.53	162.17	98.74	35.55	0.58	0.20	0.78	74.47
1.0 iPP+OGf	151.7	163.57	95.38	39.97	0.56	0.22	0.78	71.48

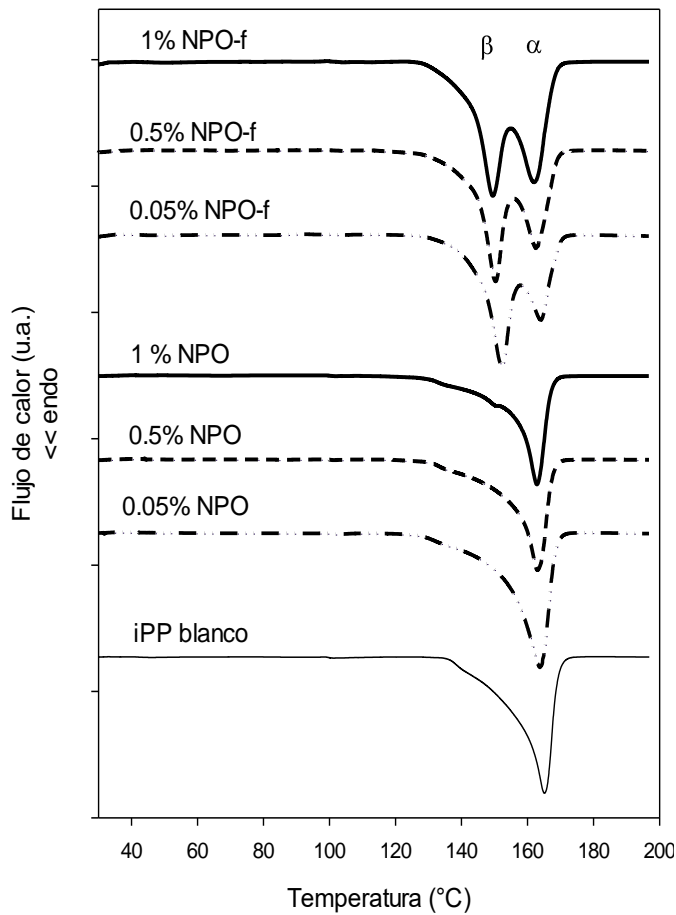


Figura 3.14 Endotermas de fusión de nanoplaquetas funcionalizadas y oxidadas/iPP después de una cristalización isotérmica a 120°C

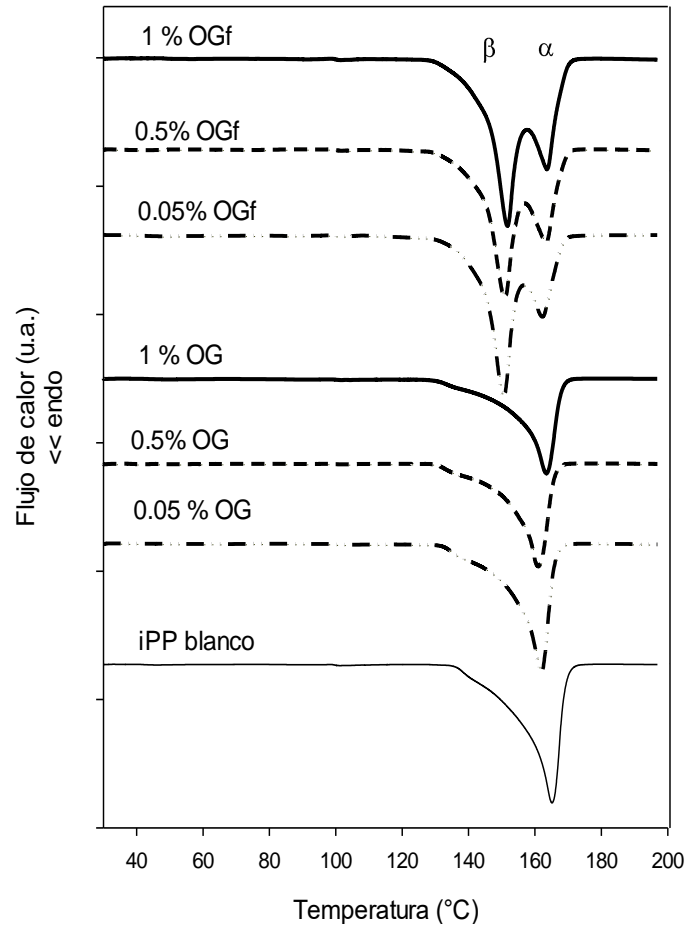


Figura 3.15 Endotermas de fusión de óxido de grafeno funcionalizado y oxidado/iPP después de una cristalización isotérmica a 120 °C

3.2.2 Análisis de Difracción de Rayos X en Ángulos amplios (WAXS)

Se utilizó dispersión de rayos X en ángulos amplios para investigar el cambio en la forma cristalina del iPP. Los patrones de difracción de iPP puro y nanocompositos con varios % en peso de materiales grafénicos oxidados y funcionalizados se concentran en la Figura 3.16.

De la Figura pueden observarse los planos cristalográficos del iPP puro, donde solo se encuentran presentes picos de la fase cristalina α correspondientes a los planos (110), (040) y (130) en ángulos de difracción de $2\theta=14.1^\circ$, 16.9° y 18.5° , respectivamente. Se observa que la adición de OG y NPO a la matriz no modifica el arreglo cristalino monoclinico del iPP durante la cristalización isotérmica, puede observarse que las muestras con OG y NPO exhiben un incremento en intensidad en los picos de los planos $\alpha(040)$ y $\alpha(110)$ respecto al α -iPP puro. Este aumento puede tomarse como una indicación de un aumento de la eficiencia de nucleación del cristal α . Por otro lado, incorporación de OG-f y NPO-f modifican la estructura cristalina del iPP a un arreglo hexagonal, estos cristales presentan ángulos de difracción en $2\theta=16^\circ$ y de $2\theta=21^\circ$ correspondientes a los planos (300) y (301), respectivamente. Para estas muestras, las intensidades de $\alpha(110)$, $\alpha(040)$ y $\alpha(130)$ disminuyen y la reflexión del plano cristalino $\beta(300)$ aparece, lo cual indica que el agente nucleante juega un papel fundamental en la nucleación heterogénea e induce la formación de cristales β en el iPP (Zhang Y. et al., 2019).

El contenido relativo de cristal β en los nanocompositos fue calculado a través de la ecuación de Turner Jones cuyos valores se encuentran en la tabla 3.4. De la tabla se puede observar que el valor de K_β para el iPP blanco es 0, K_β incrementa al 75 % con tan solo adicionar el 0.05 % de NPO-f y 79 % al 0.05 % de OG-f, siendo estos dos últimos los mayores contenidos de cristal beta en iPP y disminuyen conforme aumenta el % de refuerzo, estos resultados son consistentes con los análisis obtenidos de DSC.

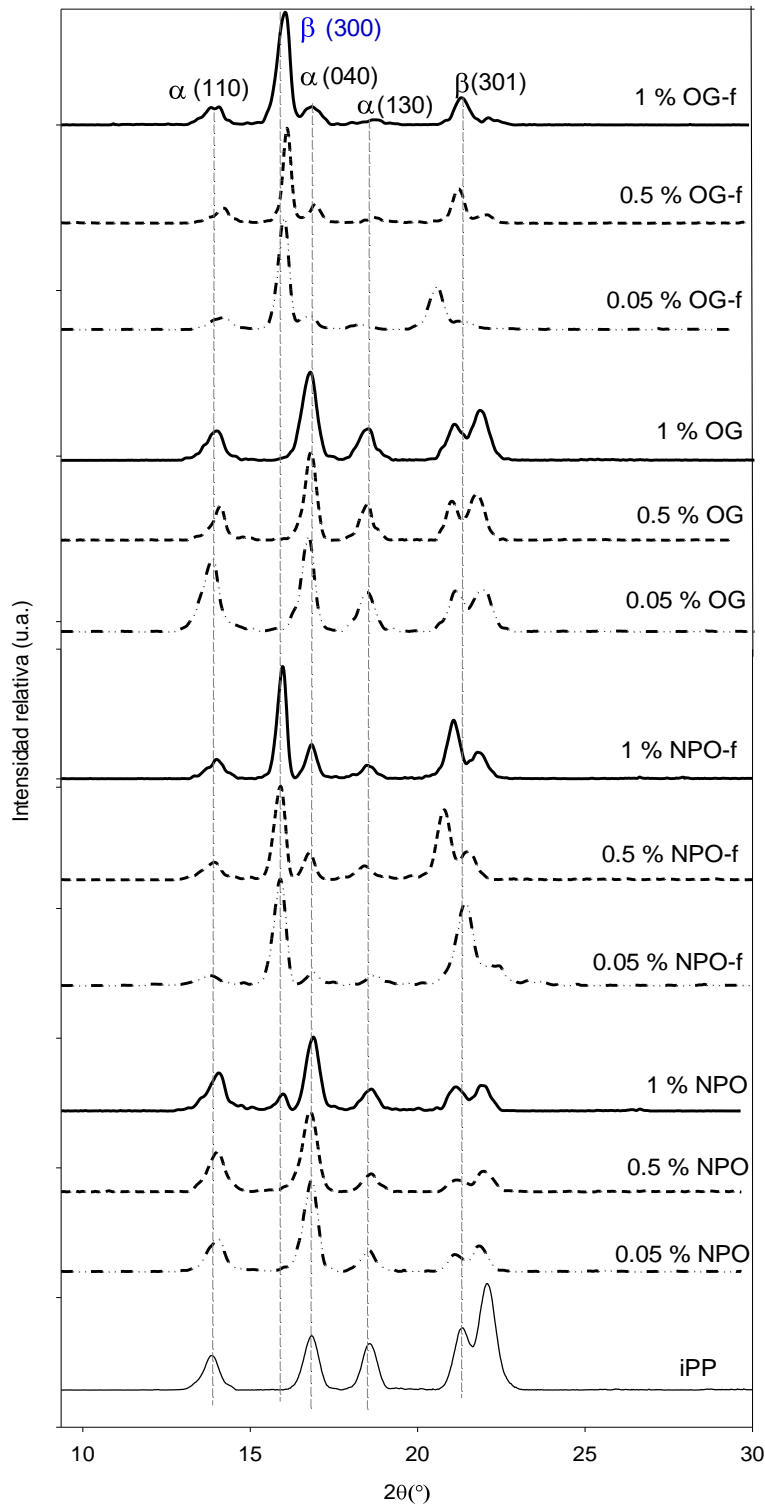


Tabla 3.4 Valores de K_{β} de iPP blanco y nanocompositos

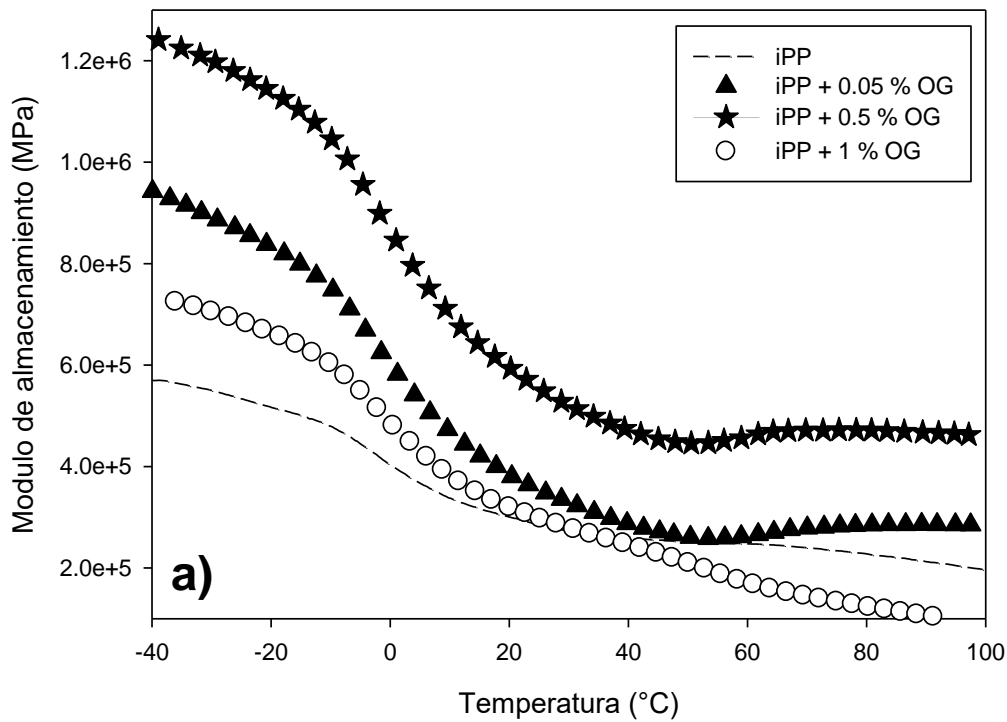
Muestra	$K_{\beta(WAXD)}(\%)$
iPP blanco	0
0.05 NPf	75
0.5 NPf	60
1.0 NPf	62
0.05 OGf	79
0.5 OGf	71
1.0 OGf	73

Figura 3.16 Patrones de difracción del iPP blanco, nanocompositos de NPO/iPP, NPO-f/iPP, OG/iPP, OG-f/iPP

3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

3.3.1 Módulo de almacenamiento

El estudio de las propiedades viscoelásticas de los diferentes materiales se realizó mediante DMA permitiendo analizar las curvas de los módulos de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan(\delta)$ en función de la temperatura para el iPP y los nanocompositos. Los resultados del módulo de almacenamiento se presentan en la Tabla 3.5.



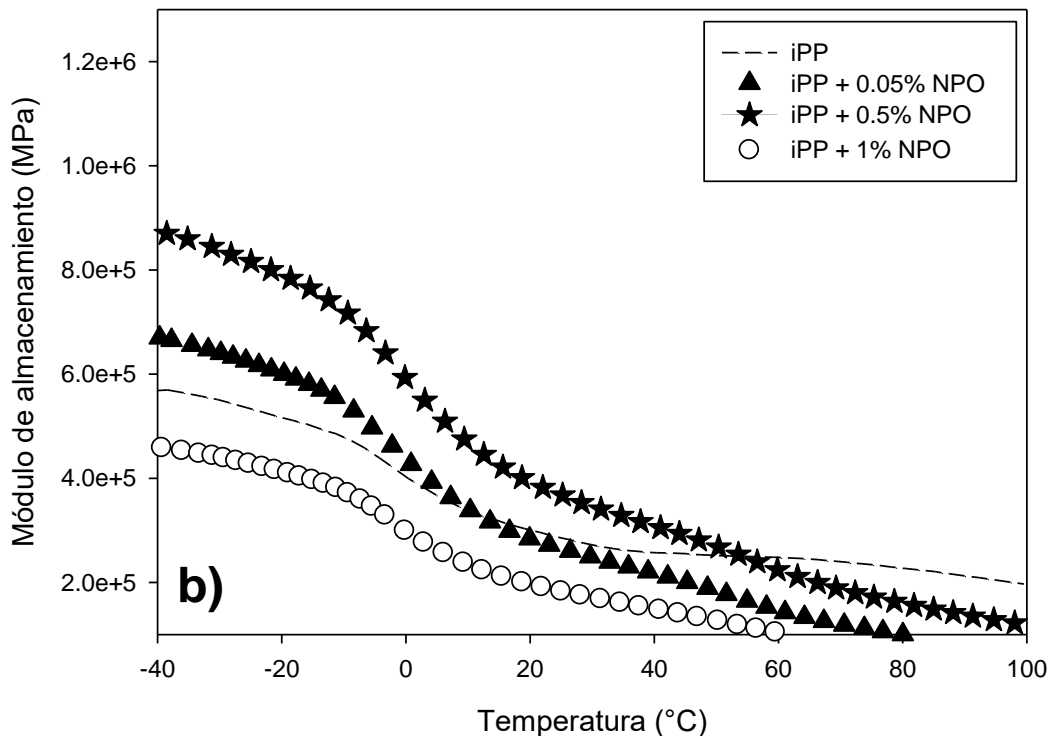


Figura 3.17 Módulo de almacenamiento para iPP, variando el porcentaje en peso de a) OG y b) NPO

De la Figura 3.17 a) se observa que el iPP exhibe un módulo de 568580 MPa a -40 °C y conforme se incrementa la temperatura este valor disminuye ligeramente, cuando se alcanza una temperatura alrededor de los 5 °C, el módulo de almacenamiento presenta una caída pronunciada que corresponde a la Tg del material, así para todas las muestras al pasar por la Tg que está relacionado con el aumento en la movilidad molecular de las cadenas de polímero. Con la incorporación de OG a la matriz el módulo se incrementa respecto al blanco en todos los casos. El iPP con la adición de 0.05% de OG tiene un módulo de 942600 MPa, mientras el de 0.5 % de OG alcanza un valor de 1226200 MPa. Estudios realizados por (Yuan B. et al., 2013) reporta que la mejora en la rigidez en nanocompositos de iPP/OG y iPP/OG-funcionalizado con p-fenilendiamina y cloruro cianúrico, se le atribuye a la alta rigidez intrínseca del nanorelleno y una buena adhesión interfacial entre la carga y la matriz. Por otro lado, en la Figura 3.17 b) sorprendentemente con la incorporación de 0.05 y 0.5 % de NPO los valores de E' son menores a los que exhibe su contraparte de OG, quizá debido a que las cadenas del



polímero no se intercalaron adecuadamente entre las nanoplaquetas para favorecer la rigidez del nanocomposito. En el caso del nanocompuesto de 1% OG presenta una disminución en el módulo y con 1% NPO el módulo es menor al que presenta el iPP. Este comportamiento podría deberse al alto número de láminas de grafeno que en consecuencia forma un alto número de agregados, y, por lo tanto, se reduce la rigidez (Yoonessi M. et al.,2010).

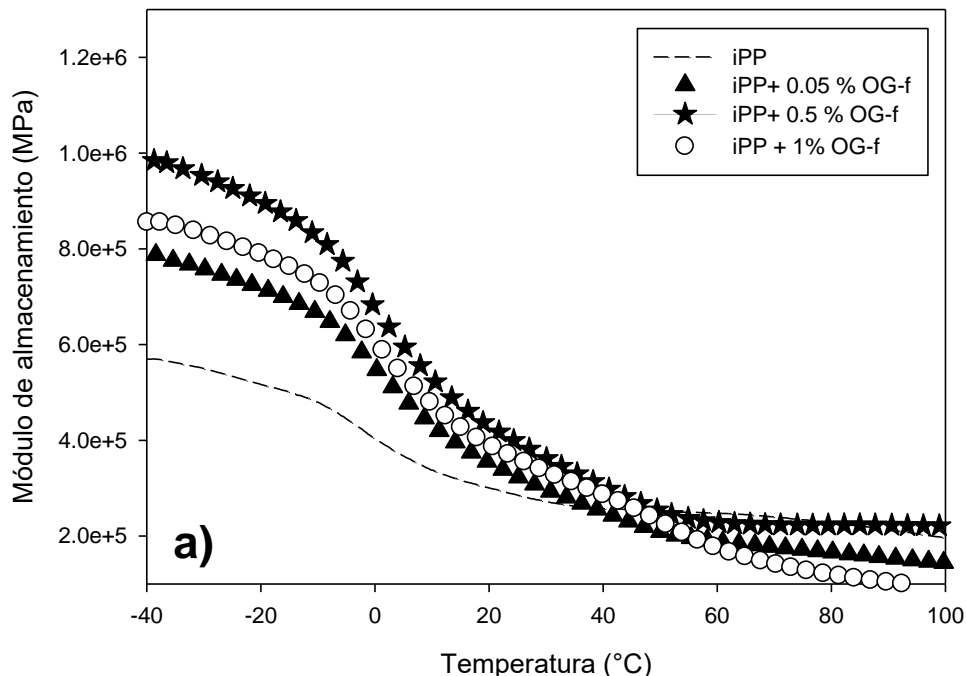
En estudios realizados por (Lin S. et al., 2017), utilizaron óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno como rellenos en una matriz polimérica, sus resultados para ambos compuestos mostraron una mejora en las propiedades mecánicas, mientras que sus observaciones de microscopía revelaron que la aglomeración se presentaba en ambos compuestos, aunque la dispersión fue mejor para los que poseían las nanoplaquetas de grafeno. De los resultados anteriores se puede concluir que el material que presentó mayor rigidez fue el de 0.5 % de OG/iPP, puesto que la tendencia de los resultados sugiere que al aumentar las concentraciones de refuerzo existe un deterioro en la rigidez del material.

Tabla 3.5 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f

Muestra	Módulo de almacenamiento (MPa)	Módulo de pérdida (MPa)
iPP	568580	27197
0.05 % OG	942600	43793
0.5% OG	1226200	55427
1% OG	730840	44843
0.05 % OG-f	793910	45554
0.5 % OG-f	984770	54191
1 % OG-f	855620	56308
0.05 % NPO	670150	46960
0.5 % NPO	868320	58238
1 % NPO	459660	32497
0.05 % NPO-f	673060	42510
0.5 % NPO-f	1243000	68311
1 % NPO-f	1485200	82288

En la Figura 3.18 a) y b) se presentan los nanocompositos de iPP con OG-f y NPO-f respectivamente. Se puede observar que para los nanocompositos de 0.05 % OG-f se obtuvo un valor E' de 793910 MPa y para el 0.5 % OG-f de 984770 MPa, siendo estos valores menores a los que se obtuvieron en los nanocompositos de OG. Lo anterior puede explicarse por los diferentes comportamientos de los cristales del iPP en cada tipo de nanocompuesto, debido a que los cristales α tienen mayor rigidez en comparación con los cristales β . Este comportamiento específico de β -iPP puede atribuirse a la arquitectura de bandas que exhiben las esferulitas β como resultado de sus lamelas (Dimitrios G. et al., 2015). Comparando la fase α , β -iPP exhibe una estructura de crecimiento lamelar de forma radial, creciendo desde un núcleo central sin ningún crecimiento epitaxial de lamelas tangenciales, en base a lo anterior, este tipo de estructura tendrá menor rigidez cuando se someta a algún estrés.

Los nanocompositos de 0.05, 0.5 y 1 % NPO-f presentan un aumento en E' en todas las muestras a medida que se incrementó el contenido de refuerzo, esto podría deberse a una mejor dispersión de las nanoplaquetas en la matriz, atribuido al agente nucleante que puede comportarse como sitios de anclaje para las cadenas del iPP.



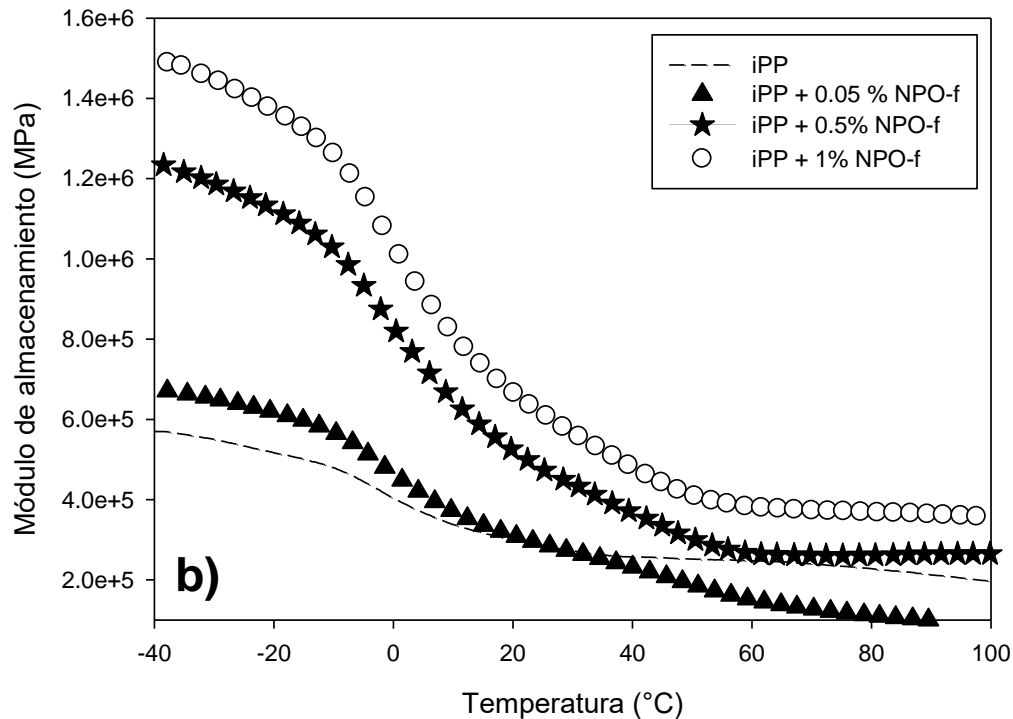


Figura 3.18 Módulo de almacenamiento para iPP, variando el porcentaje en peso de a) OG-f y b) NPO-f

3.3.2 $Tan \delta$

De las curvas de $\tan \delta$ que se muestran en las Figuras 3.19 y 3.20 se observan dos relajaciones características del iPP. La primera de ellas es la relajación β que aparece alrededor de los 0-5°C que representa la temperatura de transición vítrea de las porciones amorfas del iPP. La segunda relajación es la α presentando un pequeño pico ancho alrededor de los 70-100 °C que se asocia a un mecanismo de deslizamiento lamelar, rotación dentro de los cristales y relajaciones de la cadena en las regiones cristalinas (Bikiaris D. et al., 2001). Se puede observar que ambas relajaciones descritas son más pronunciadas para los nanocompositos funcionalizados que su contraparte oxidada e iPP blanco, lo que sugiere que las fases amorfas y cristalinas son más móviles.



De la Figura 3.19 b) se puede observar que la relajación α en los nanocomposito de OG-f, conforme aumenta el contenido de β , esta se desplaza hacia menores temperaturas. De acuerdo con (Labour T. et al., 2001), el cambio gradual de la transición α a una temperatura más baja al aumentar el contenido de β -iPP sugiere una activación más fácil de la movilidad de las cadenas en los cristales β comparada con los α . Además, señalan que un ligero cambio a una temperatura más alta para la Tg de β -iPP en comparación con el iPP blanco, pudiéndose atribuir a una ligera inmovilización de la fase amorfa que está situada entre lamelas del cristal β -iPP. Por el contrario, en la Figura 3.20 b), para el nanocomposito de NPO-f conforme aumenta el contenido de β la relajación α se desplaza a mayores temperaturas, esto podría indicar una movilidad ineficiente de la fase amorfa. Esto se pudiera explicar en términos de la arquitectura de las nanoplaquetas que pudieran interferir en la movilidad de las cadenas amorfas que se encuentran confinadas en la fase cristalina. Esta inmovilidad de la fase amorfa pudiera repercutir en la capacidad de resistencia al impacto del material ya que esta fase le provee flexibilidad.

En la tabla 3.6 se presentan los valores numéricos de $\tan \delta$ para todos los nanocompositos oxidados y funcionalizados. Como puede observarse, para las muestras de 0.05 y 0.5 % de OG-f/iPP y NPO-f/iPP respectivamente la $\tan \delta$ se aumenta conforme se incrementa el contenido de cristal β . De acuerdo con (Varga J. et al., 1999) esta amortiguación mejorada del $\tan \delta$ acompañada con un incremento de K_{β} favorece la resistencia al impacto del β -iPP, del mismo modo señalan que el grado de cristalización se incrementa con el contenido de β . Este comportamiento coincide con los resultados de cristalinidad total obtenidos en DSC (ver la tabla 3.3) los cuales son ligeramente mayores en los nanocompositos respecto al iPP puro. (Picciochi B. et al., 2007) reportan que al aumentar la cristalinidad general de un polímero semicristalino disminuye el contenido amorfo, que repercute en la tendencia hacia una disminución en intensidad del pico $\tan \delta$. De los resultados obtenido, los valores de $\tan \delta$ son menores para aquellas muestras que tienen mayor grado de cristalinidad excepto para la muestra de 1% de NPO/iPP donde la alta carga de nanoplaquetas provoca una disminución en las propiedades del nanocomposito, esto pudiera ser atribuido a los aglomerados del

nanorelleno que presenta posiblemente una pobre interacción entre la matriz y el material (Guzmán R. et al., 2015).

Tabla 3.6 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f

Muestra	$\tan \delta$	Tg (°C)	$K_{\beta(DSC)}(\%)$
iPP	0.0702	2.53	---
0.05 % OG	0.0755	3.27	---
0.5% OG	0.0670	3.84	---
1% OG	0.0953	4.01	---
0.05 % OG-f	0.0898	5.74	75
0.5 % OG-f	0.0853	6.05	74
1 % OG-f	0.1015	6.62	71
0.05 % NPO	0.1099	4.26	---
0.5 % NPO	0.1107	3.81	---
1 % NPO	0.1125	4.86	---
0.05 % NPO-f	0.0964	3.52	72
0.5 % NPO-f	0.0837	2.19	67
1 % NPO-f	0.0827	4.40	63

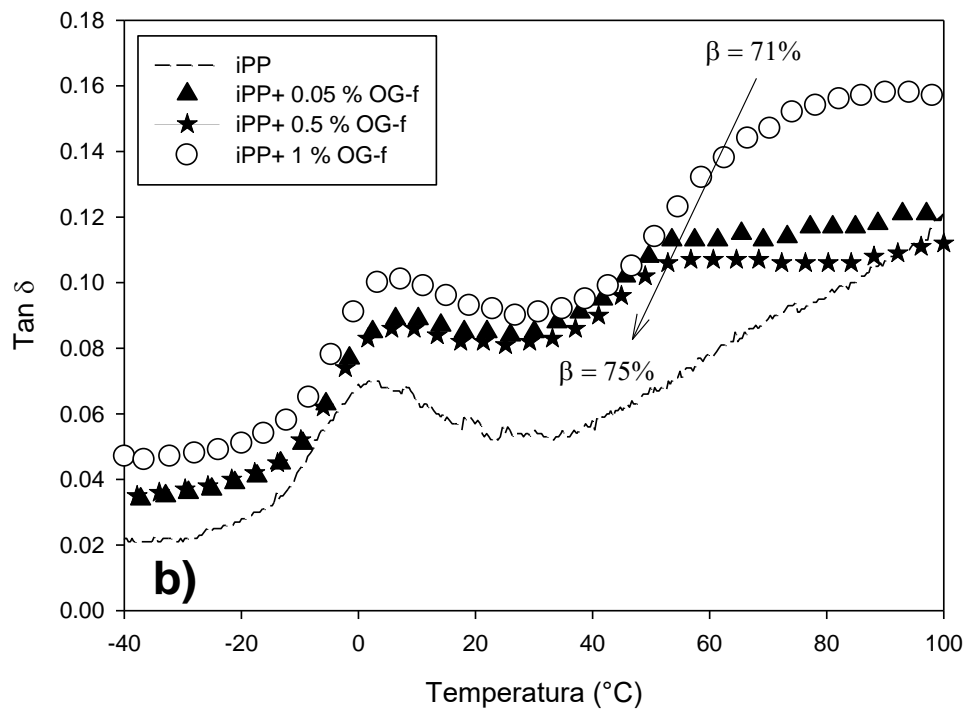
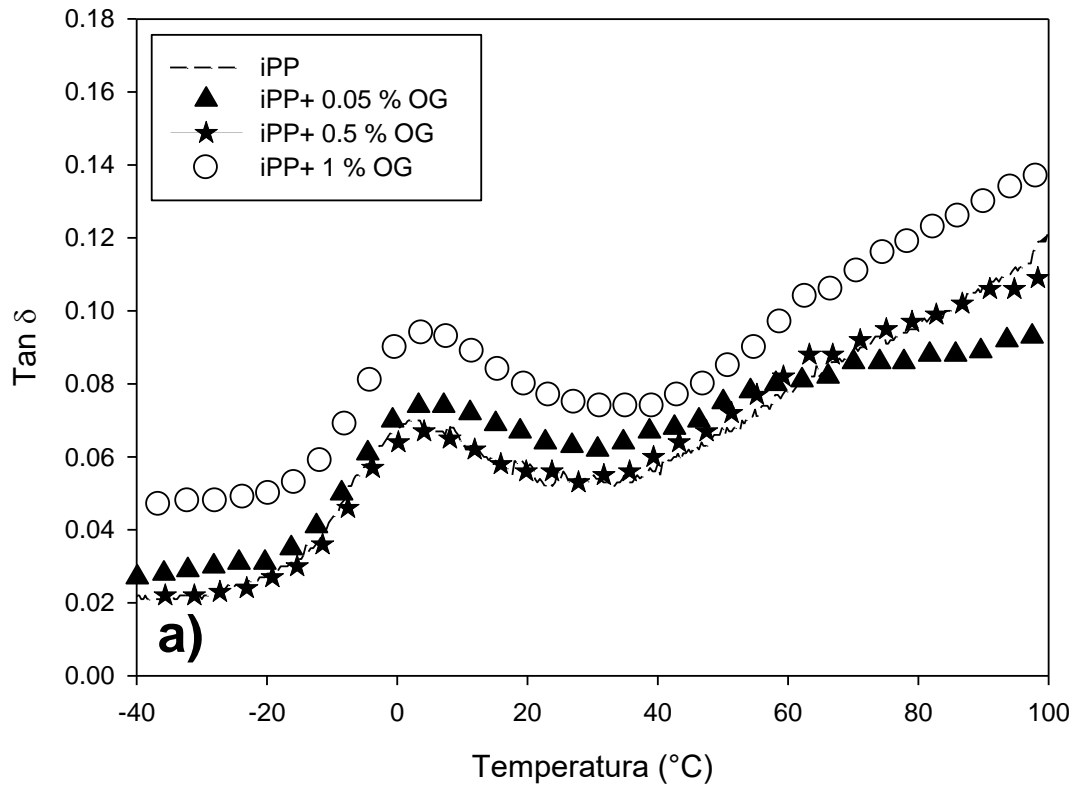


Figura 3.19 Factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de iPP y nanocompositos de
a) OG y b) OG-f

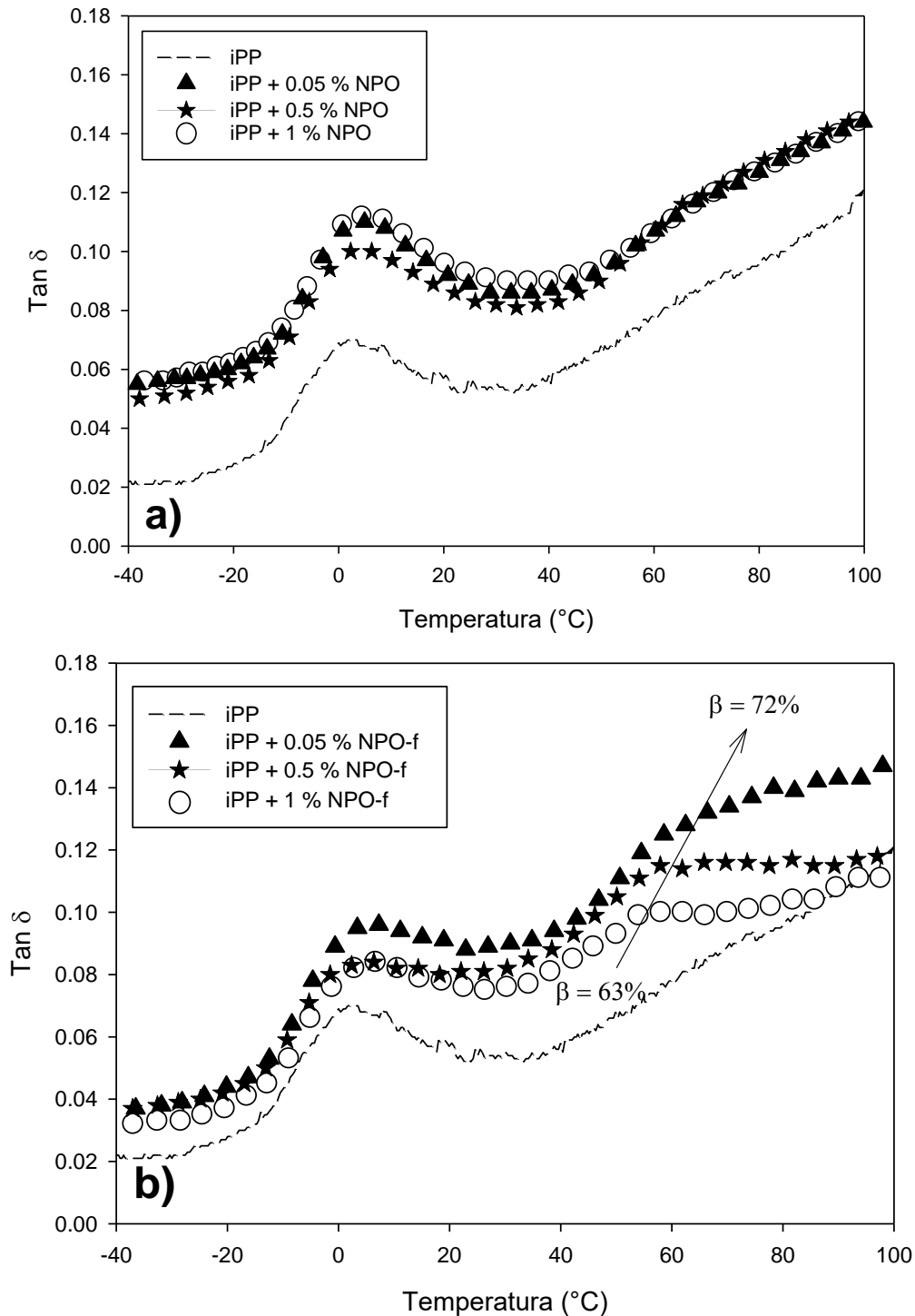




Figura 3.20 Factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de iPP y nanocompositos de a) NPO y b) NPO-f

3.3.3 Módulo de pérdida

En las Figuras 3.21 y 3.22 se observa el comportamiento del módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura. Según la literatura, este módulo está relacionado con la cantidad de energía que un material puede disipar como fricción interna o movimientos moleculares. Se puede observar que cuando se promueve el cristal β las curvas del módulo de pérdida alcanzan los máximos cuando los materiales poseen la menor cantidad del cristal β , siendo la muestra de 1% de NPO-f /iPP la que alcanza los valores más altos. Estos resultados pudieran ser influencia del número de láminas que poseen las nanoplaquetas

Tabla 3.7 Datos viscoelásticos para los nanocompositos de iPP/OG, iPP/OG-f, iPP/NPO, iPP/NPO-f

Muestra	Módulo de pérdida (MPa)
iPP	27197
0.05 % OG	43793
0.5% OG	55427
1% OG	44843
0.05 % OG-f	45554
0.5 % OG-f	54191
1 % OG-f	56308
0.05 % NPO	46960
0.5 % NPO	58238
1 % NPO	32497
0.05 % NPO-f	42510
0.5 % NPO-f	68311
1 % NPO-f	82288

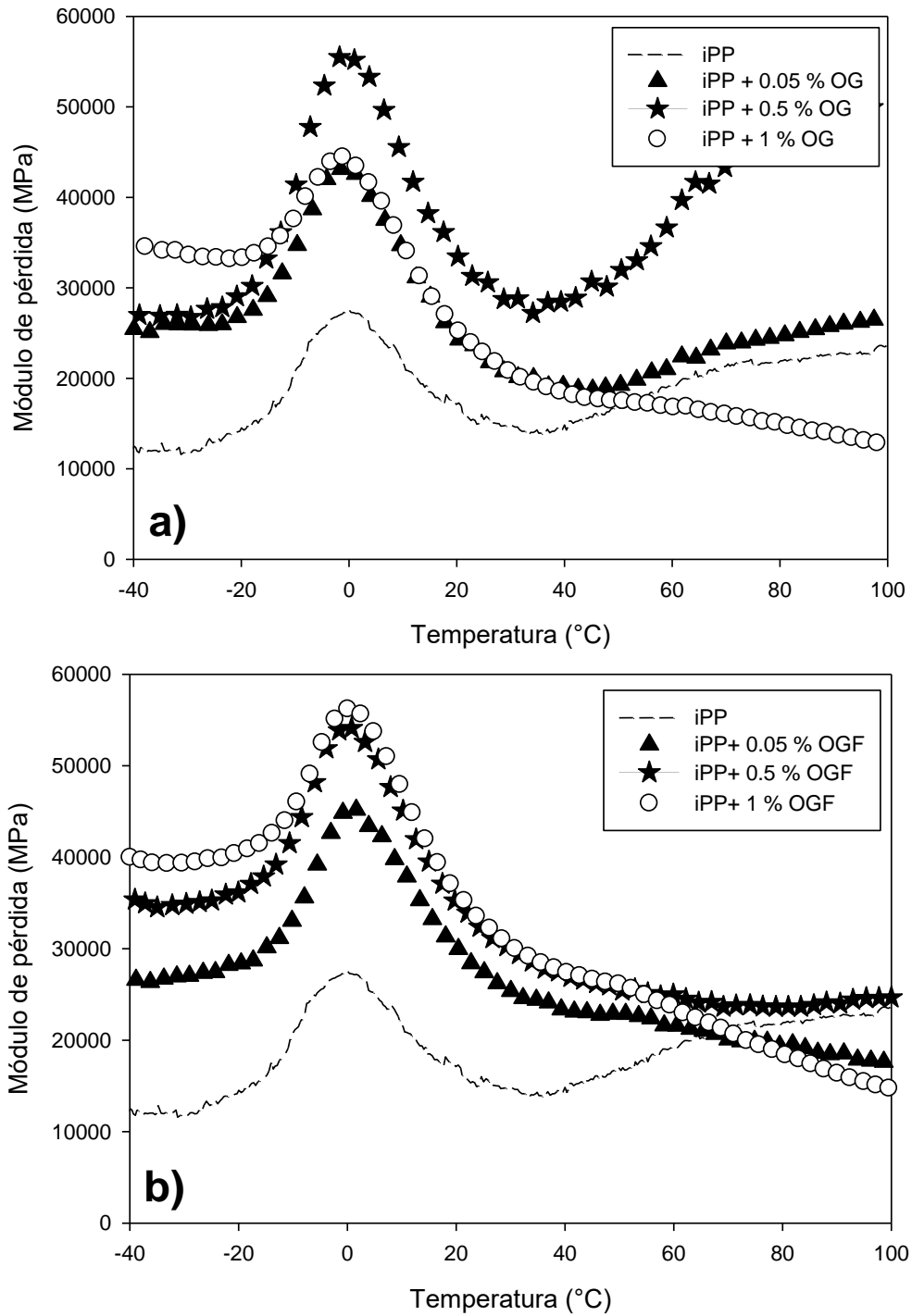


Figura 3.21 Módulo de pérdida de iPP y nanocompositos de a) OG y b) OG-f

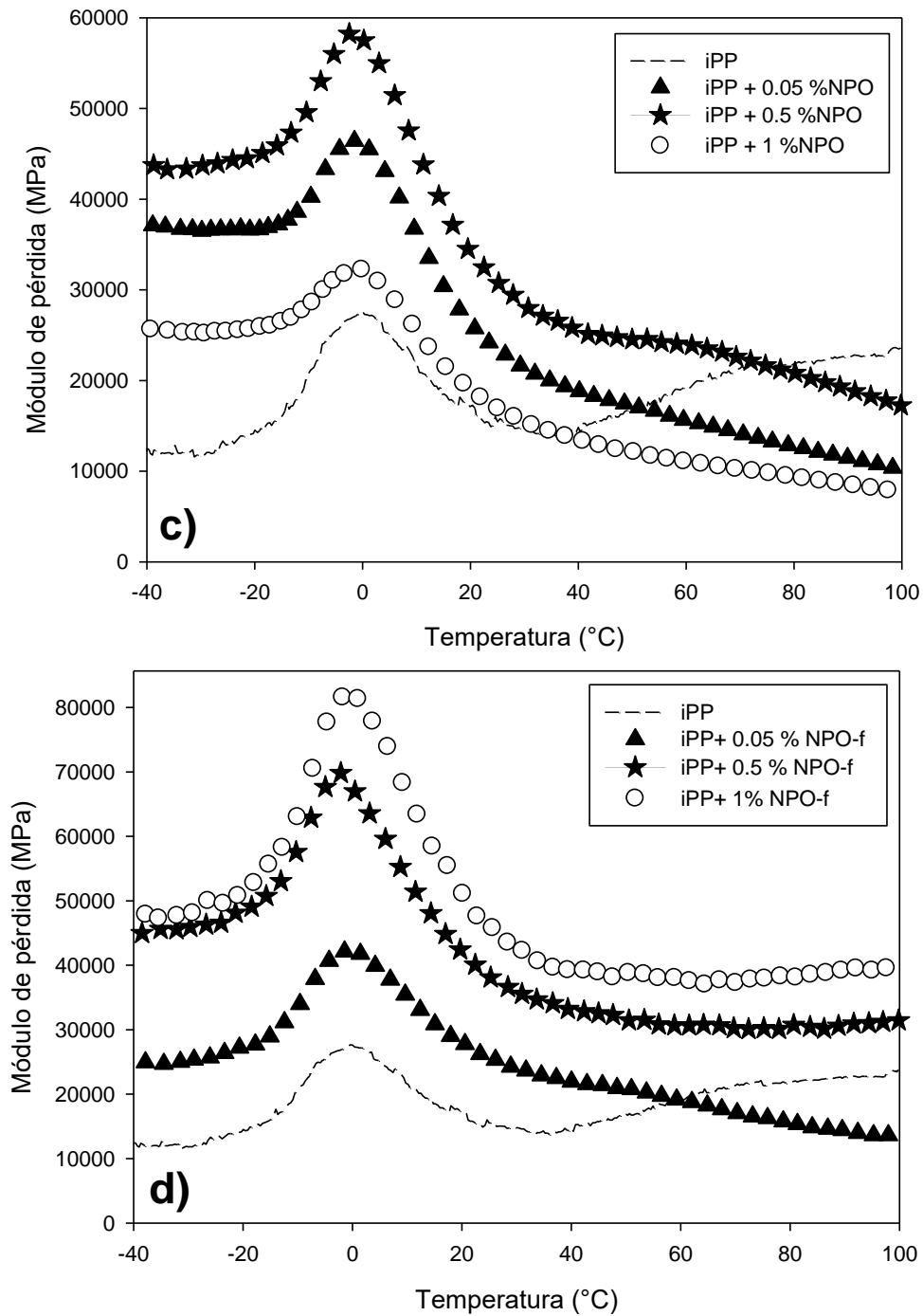


Figura 3.22 Módulo de pérdida de iPP y nanocompositos de c) NPO y d) NPO-f



Conclusiones

Se confirmó la funcionalización de las estructuras grafénicas oxidadas con ácido pimélico a través de la interacción del ion metálico (Ca^{+2}) con los grupos carboxilo, carbonilo, epoxi de los materiales oxidados. Su funcionalización fue corroborada con espectroscopia Raman a través de los desplazamientos de las bandas D y G. De igual forma se puede concluir que el agente nucleante pudo ser depositado entre las capas del OG y en la superficie o bordes de las nanoplaquetas. Además de que estas modificaciones repercutieron en las morfologías observadas a través de TEM. La inducción de la fase cristalina deseada fue llevada a cabo bajo cristalización isotérmica en inyección y baño de glicerina, cuyos resultados en DSC demuestran que a través de la inyección se forma una estructura cristalina inestable que muy posiblemente afecte las propiedades mecánicas finales de los nanocompuestos. Por otro lado, a través de la glicerina se hizo crecer una estructura cristalina estable. La técnica WAXD demostró el comportamiento polimórfico del material, evidenciando la capacidad nucleante de los soportes modificados (OG y nanoplaquetas). Los resultados de módulo de pérdida proveen información acerca de capacidad del material para disipar la energía, cuyos resultados obtenidos se provee que material que posee un agente nucleante tiene mayor capacidad de resistencia al impacto

Referencias

- Ahmad S. et al., "The mechanisms of reinforcement of polypropylene isotactic by graphene nanoplatelets", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 216, p. 2-9, 2016.
- Araby S. et al., "Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/Graphene composites", *Materials and Design*, Vol.65, p.690–699,2015
- Bafana A. et al., "Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets", *Composites Part B*, Vol. 109, p. 101-107, 2017.
- Baird D., " Polymer processing", Chapter 5: Nonisothermal Aspects of Polymer Processing, p. 135-137, Second Edition, Edit. Wiley, 2014.
- Bishnoi A. et al., "Wide Angle X ray Diffraction (WAXRD): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites", *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, p. 323-337, 2017.
- Bikiaris D. et al., "Use of Silane Agents and Poly(Propylene maleic anhydride) Copolymers as Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber/PolypropyleneComposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, p. 701-709, 2001
- Braun D. "Polymer Synthesis: Theory and Practice" Fundamentals, Methods, Experiments, 4ta Edición, Editorial Springer, p. 133, 127, 2004.
- Bradder P., "Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide", *Journal of Chemical & Engineering*, Vol. 56, p. 138-141, 2011.
- González C. et al., "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with pimelic acid molecules: effect of linkage on β -crystal formation in an isotactic polypropylene (iPP) matrix", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, p. 1457-1468, 2015.
- Carraher E., Polymer Crystal "*Polymer Chemistry*", p. 35, 2003.
- Chatterjee S. et al., "Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites", *Carbon*, Vol. 50 p. 5380–5386, 2012.
- Chen Y. et al., "The crystallization behaviors and rheological properties of polypropylene/ graphene nanocomposites: The role of surface structure of reduced graphene oxide", *Thermochimica Acta*, Vol. 661, p. 124–136, 2018.

- Cheung W. et al., "Pimelic Acid-Based Nucleating Agents for Hexagonal Crystalline Polypropylene", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol. 3, p. 151-156, 1997.
- Chen J. et al., "Nucleation and growth behavior of β -nucleated iPP during shear induced crystallization investigated by in-situ synchrotron WAXS and SAXS, *Polymer*, Vol. 55, p. 5477-5487, 2014.
- Covarrubias C. et al., "Surface Modification of Carbon Nanofibers and Graphene Platelets Mixtures by Plasma Polymerization of Propylene", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2017, p. 1-10, 2017
- Deacon G. & Phillips R., "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 33, p. 227-250, 1980.
- Dimitrios G. et al., " β -Nucleated Polypropylene: Processing, Properties, and Nanocomposites", *Polymers Review*, Vol. 55, p. 596-629, 2015.
- Dreyer D. et al., "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, p. 228–240, 2010.
- Drzal L. et al., "Multifunctional graphene nanoplatelets/cellulose nanocrystals composite paper", *Composites B*, Vol. 79, p. 521-529, 2015
- Fang M. et al., "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, p. 1098-7105, 2009
- Feng J. et al., "The effect of structure evolution upon heat treatment on the beta-nucleating ability of calcium pimelate in isotactic polypropylene", *Polymer*, **Accepted Manuscript** p. 1-32, 2018.
- Ferrari A., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *The American Physical Society*, Vol. 61, p. 14095-14107, 1999.
- González C. et al., *Modification of Polypropylene by additives*, Lambert Academic Publishing, Vol. 1p. 3-7, 2018.
- González C. & Vallejo J. "Mechanical Properties, Crystallization and Degradation of Polypropylene due to Nucleating Agents, Fillers and Additives, *Polypropylene Properties, Uses and Benefits*, Edit. Polymer Science and Technology, p. 88, 2016.
- Gonzalez A., "Calcium pimelate supported on TiO₂ nanoparticles as isotactic polypropylene prodegradant", *Polymer Butellin*, Vol. 73, p. 39-51, 2016.

- Gupta A. et al., “Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films”, *Nano Letters*, Vol. 6, p.2667-2673, 2006
- Guzman R. et al., “How do graphite nanoplatelets affect the fracture toughness of polypropylene composites?”, *Composites Science and Technology*, Vol. 111, p. 9-16, 2015.
- Haines J., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Chapter 5: Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry*, Vol. 1, p. 285-287, 1998, Editorial Elsevier
- Hesse M. et al., *Métodos espectroscópicos en química orgánica*. España, Editorial Síntesis, 1995
- Higginbotham A., “Lower defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes”, *ACS Nano*, Vol. 4, p. 2059–2069, 2010.
- Hongwei Z. et al., “Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications”, Chapter 2: Structure and Properties of Graphene, p. 5-8, Edit. Elsevier, 2017.
- Huang M. et al., “ β -Nucleators and β -Crystalline Form of Isotactic Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 56, p. 1323-1337, 1995.
- Huo H. et al., “Influence of Shear on Crystallization Behavior of the β Phase in Isotactic Polypropylene with β -Nucleating Agent”, Vol. 37, *Macromolecules*, p. 2478-2483, 2004.
- Huy T., et al., “Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in α - and β -crystal forms by FTIR spectroscopy”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, p. 4478-4488. 2004.
- Hu Y. et al., "Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides", “*Industrial & Engineering Chemistry Research*”, Vol. 50, p. 6132-6137, 2011
- Hsiao M. et al., “Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen containing functional groups”, *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2, p. 2092-3099, 2010.
- Janevski A. et al., “The correlation between structure and β -nucleation efficiency of Ba, Sr, Ca and Mg pimelates in isotactic polypropylene”, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 34, p. 189-199,2015.
- Jones T., et al., “Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene”, *Die Makromolekulare Chemie*, Vol.75, p. 134-158, 1964.
- Kalaitzidou K. et al., “The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites”, *Journal of Materials Science*, Vol. 43, p. 2895–2907, 2008.

- Karger K., "Polypropylene", 1era Edición, Editorial Springer, p.57, 908-909, 186-187,1999
- Karkar S., "Magnetic properties of graphite oxide and reduced Graphene oxide, *Physica E*, Vol. 64, p. 78-82, 2014
- Kawai T. et al. "Crystal orientation of β phase isotactic polypropylene induced by magnetic orientation of N, N' dicyclohexyl 2,6-naphthalenedicarboxamide", *Polymer*, Vol. 26, p. 7301-7306, 2002.
- Kersch M. et al., "Influence of different beta-nucleating agents on the morphology of isotactic polypropylene and their toughening effectiveness", *Polymer*, Vol. 98, p. 320-326, 2016.
- Koch K., Oxidation by Mn_2O_7 , "An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganese heptoxide", *Journal of Chemical Education*, Vol 59, p.973,1982.
- Kuan C. et al., "Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, p. 4255–4264, 2013.
- Kudin K., "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets", *Nano Letters*, Vol. 8, p. 36-41, 2008.
- Kuila T. et al., "Investigation of the surface plasmon polariton and electrochemical properties of covalent and noncovalent functionalized reduced graphene oxide", Vol. 19, p. 28588- 28595, 2017.
- Kukackova O. et al., "A novel insight into the origin of toughness in polypropylene–calcium carbonate microcomposites: Multivariate analysis of ss-NMR spectra", *Polymer*, Vol. 132, p. 106-113, 2017.
- Kutscher J. et al., "Effect of Bivalent Ba, Cu, Ni, and Zn Cations on the Structure of Octadecanoic Acid Monolayers at the Air-Water Interface As Determined by External Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy", *Langmuir*, Vol. 12, p. 1027-1034, 1996
- Krishna R., "Improved reduction of graphene oxide", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, p. 423-430, 2015.
- Labour T. et al., "Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and $CaCO_3$ -filled polypropylene. I Structural and Mechanical characterization", *Polymer*, Vol. 42, p. 7127-7135, 2001



- Li Y. et al., “Controllable reinforcement of stiffness and toughness of polypropylene via thermally induced self-assembly of β Nucleating agent”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, p. 1-9,2014.
- Li X. et al., “Calcium Dicarboxylates Nucleation of β -Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, p. 633–638, 2002.
- Li & Cheung, “Pimelic Acid-Based Nucleating Agents for Hexagonal Crystalline Polypropylene”, *Journal of vinyl & additive Technology*, Vol. 3, p. 151-156, 1997
- Lin S. et al., “Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites”, *Composites Part B*, 2017
- Lotz B. et al., “Specificity and versatility of nucleating agents toward isotactic polypropylene crystal phases”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol.40, p. 2504-2515, 2002
- Lotz B. et al., “Crystal Morphology of the γ (Triclinic) Phase of Isotactic Polypropylene and its Relation to the α Phase”, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, Vol. 24, p. 2017-2032, 1986
- Luinstra G. et al., “Graphite nanosheets - polypropylene composites from in toluene delaminated graphite using atactic polypropylene as dispersant”, *Composites Science and Technology*, Vol.156, p. 28-38, 2018
- Luo F. et al., “Exploring temperature dependence of the toughening behavior of β -nucleated impact polypropylene copolymer”, Vol. 53, p. 1783-1790, 2012.
- Mai Y. & Zhong Z., “Polymer nanocomposites”, Chapter 19; *Polymer/graphite nanocomposites*, 1 Edition, p. 511-519, 2006.
- Medellín R. et al., “Step Like Melting Mechanisms of Isothermally Crystallized Isotactic Polypropylene”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, p. 2188–2200, 2008.
- Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press.,1999
- Moshi A. et al., “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD”, *World Journal of Nano Science and Engineering*, p. 154-160, 2012.
- Mollova A. et al., “Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling”, *European Polymer Journal*, Vol. 49, p. 1057–1065, 2013.

- Mitra T., "The Effect of Pimelic Acid Interaction on the Mechanical and Thermal Properties of Chitosan and Collagen", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Vol. 62, p. 572-582, 2013.
- Nieto A. et al., "Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering", *Carbon*, Vol. 50, p. 4068-2077, 2012
- Nozaki K. et al., "Crystallization of α and γ Phases in Isotactic Polypropylene with Low Ethylene Content: Isothermal Crystallization and Secondary Crystallization", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. B42, p. 697–707, 2003
- Paula G., "Polypropylene; Properties Uses and Benefits", *Polymer Science and Technology*, Capitulo 4, p. 83, 2016
- Policianová O. et al., "Origin of toughness in β -polypropylene: The effect of molecular mobility in the amorphous phase", *Polymer*, Vol. 60, p. 107-114, 2015.
- Poole C., Introduction to nanotechnology, Chapter 3: Methods of Measuring Properties, Edit. Wiley, p. 46-48, 2003.
- Picciochi R. et al., "Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dynamic mechanical analysis", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 285, p. 575-580, 2007.
- Qiang D., "A comparison of the effects of calcium glutarate and pimelate on the formation of β crystalline form in isotactic polypropylene", *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 47, p. 127-138, 2008.
- Qiu F. et al., "Functionalized graphene sheets filled isotactic polypropylene nanocomposites", *Composites: Part B*, Vol. 71, p. 175-183, 2015.
- Raab M. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, "Toughness Profile in Injection-Molded Polypropylene: The Effect of the β - Modification" Vol. 69, p.2255–2259,1998
- Rafiee M. et al., "Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites", Vol. 6, *Small*, p. 179–183, 2010.
- Robert V., "*Graphite Oxide*", *Nanomaterials*, p. 581-583, 2013
- Sawyer C. & Grubb T., "Introduction to polymer morphology", *Polymer Microscopy*, Edit. Chapman and Hall, p. 7-8, 1987
- Seguela R. et al., "Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing", Vol. 50, p. 3714-3723, 2009.

- Seresht R. et al., "Synthesize and characterization of graphene nanosheets with high surface area and nano-porous structure", *Applied Surface Science*, Vol. 276, p. 672–681, 2013.
- Song J., "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014, p. 1-7, 2014
- Shao G., "Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation", *Journal of Materials Science*, Vol. 47, p. 4400-4409, 2012
- Sharma R et al., "Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse", *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, Vol. 6, p. 209-215, 2016.
- Simon A., "The crystal structure of Mn_2O_7 ", *Angewandte Chemie*, Vol. 26, p. 139 –140, 1987.
- Slobodan S., *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, Edit. Wiley, p. 3-4, 2008
- Skoog D., *Principios de análisis instrumental*, Quinta Edición, Editorial Mc Graw Hill, p. 871-873, 2001.
- Stobinski L. et al., "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 195, p. 145–154, 2014.
- Stribeck, N., *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer, Heidelberg, p. 7, 2007.
- Turner Jones et al., "Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene", *Makromolekulare Chemie and Physics*, 75, p. 134-154, 1964.
- Thu T. et al., "Synthesis and characterization of graphite nanoplatelets", *Journal of physics*, Conference Series 433, p. 1-5, 2013
- Tjong S. et al., "Mechanical Behavior of Injection Molded β -Crystalline Phase Polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, p. 100-105, 1996.
- Varga J. et al., "Highly active thermally stable β -nucleating agents for isotactic polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, p. 2357–2368, 1999.
- Varga J., " β Modification of isotactic polypropylene preparation: structure, processing, properties, and application", *Journal of Macromolecular Science*, Vol.41, p. 1121-1171, 2002.
- Varga J. et al., "Injection Moulding of a Commercial β -Nucleated Polypropylene", Vol. 4, p. 358-364, 1999.
- Vleeshouwers S., "Simultaneous *in situ* WAXS/SAXS and DSC study of the recrystallization and melting behaviour of the α and β form of iPP", *Polymer*, Vol. 38, p. 3213-3221, 1997

- Wang S. et al., "The enhanced nucleating ability of carbon nanotube supported β -nucleating agent in isotactic polypropylene", *Colloid and Polymer Science.*, Vol. 288, p. 681–688,2010.
- Wunderlich B., "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Editorial Springer, Chapter 3: Dynamics of Chemical and Phase Changes, p. 238-242, 2005.
- Wick P. et al., "Classification Framework for Graphene-Based Materials", *Angewandte Chemie*, Vol. 53, p. 2-7, 2014
- Xu J. et al., "A time-resolved SAXS study on the crystalline morphology of long-term stored isotactic polypropylene", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 37, p. 295-299,2004
- Xu P. et al., "Load transfer and mechanical properties of chemically reduced graphene reinforcements in polymer composites", *Nanotechnology*, Vol. 23, p. 505713–505720, 2012.
- Yan H. et al., Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and nucleating agent on beta-form nucleation. *Macromolecules*, Vol. 42, p. 4343–4348 2009.
- Yoonessi M. et al., "Highly Conductive Multifunctional Graphene Polycarbonate Nanocomposites", *ACS Nano*, Vol. 4, p. 7211-7220, 2010.
- Yan J. et al., "Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine", *New Carbon Materials*, Vol. 5, p. 370-376, 2012
- Yuan B., "Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 237, p. 411–420, 2014.
- Yu Y. et al., "Regulating Polycrystalline Behavior of the β -Nucleated Isotactic Polypropylene/Graphene Oxide Composites by Melt Memory Effect", *Polymer Composites*, Vol. Manuscript accepted, p. 1-8, 2018.
- Yun Y. et., "Reinforcing effects of adding alkylated graphene oxide to polypropylene", *Carbon*, Vol. 49, p. 3553–3559, 2011.
- Zhang Y., "TiO₂ graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, p. 2622-2626, 2011.
- Zhang Y. et al., "Effect of surface modification for β nucleating agent on its nucleation -inducing capability and crystalline structure of polypropylene", *Polymer Science, Serie A*, p. 128-133, 2019

Zhao S. et al., “Crystallization behavior in isotactic polypropylene /graphene composites”, *Polymer*, Vol. 55, p. 4125-4135, 2014.

Zhen Z. & Hongwei Z., “Graphene: Fabrication, Characterization, Properties and Applications”, p.7, 2017

Zury A. et al., “Modification of graphene oxide to induce beta crystals in isotactic polypropylene”, *Journal of Materials Science*, Vol. 54, p. 427-443, 2018.