

## TESIS DOCTORALES

## PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITES DE MATRIZ POLIMÉRICA Y MATERIALES GRAFÉNICOS

Desde el descubrimiento de los materiales poliméricos, éstos han sido empleados para diferentes aplicaciones y por varias industrias, debido a su versatilidad, bajo coste y posibilidad de obtención. El empleo de matrices poliméricas para la preparación de composites está motivado, no sólo por el elevado consumo actual de polímeros, que se prevé siga aumentando [1]; sino porque actualmente se demandan nuevas funcionalidades y aplicaciones. La mayoría de polímeros son materiales dieléctricos; no disipan el calor y su comportamiento ante la llama suele ser inadecuado para su uso en aplicaciones técnicas, donde se requiere cumplir ciertos estándares. La incorporación de materiales grafénicos a las matrices poliméricas puede dotarles de conductividad eléctrica, térmica y mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la llama; obteniendo materiales adecuados para, por ejemplo, reemplazar componentes metálicos en la industria del transporte, reduciendo el peso y, por tanto, las emisiones de los vehículos; o la fabricación de componentes que disipen el calor, demandados en aparatos electrónicos.

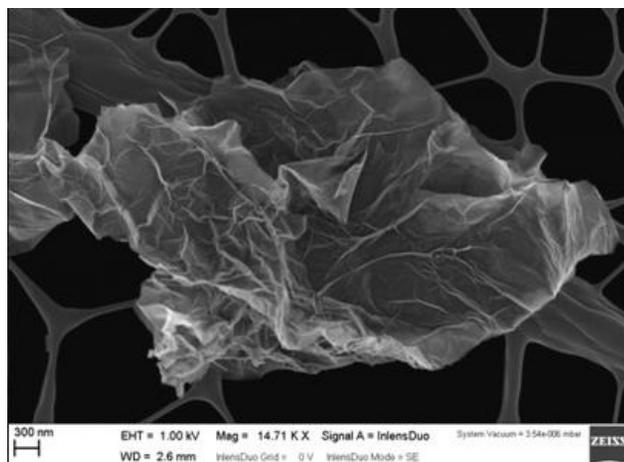


Figura 1. Micrografía de FESEM de un óxido de grafeno reducido (rGO), donde es posible apreciar la morfología laminar de elevado tamaño lateral.

El grafeno es el material bidimensional de un átomo de espesor, y de ordenación hexagonal, donde los átomos de carbono que la componen muestran unos enlaces con hibridación tipo  $sp^2$ .

El aislamiento y caracterización de esta forma alotrópica del carbono se publicó en 2004, por los profesores Geim y Novoselov [2], a quienes se concedió el Premio Nobel de Física en 2010. Entre las propiedades del material, destacan una elevada movilidad electrónica ( $\sim 280.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), conductividad térmica ( $\sim 2.000 \text{ W/mK}$ ), módulo elástico ( $\sim 1 \text{ TPa}$ ), resistencia a la permeabilidad de gases y área superficial ( $2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [3,4,5].

Este trabajo de investigación se ha estructurado en torno a varios materiales grafénicos (GRMs), centrándose en su caracterización y estudio de sus propiedades. Los GRMs han sido preparados por métodos top-down de tipo oxidación-reducción y mediante exfoliación en fase líquida. La memoria recoge el trabajo de caracterización mediante técnicas microscópicas (ver Figura 1), espectroscópicas y de difracción para conocer aspectos clave como su relación de aspecto y el contenido en oxígeno y defectos, determinado mediante microespectroscopía Raman (ver Figura 2). El conocimiento de estas propiedades ha sido de gran importancia para la preparación de composites de matriz termoplástica (PA6 y TPU) y termoestable (resina epoxi).

En los composites de PA6 se ha estudiado la dispersión y el índice de fluidez; así como las propiedades mecánicas, observándose mejoras significativas cuando se emplea óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno

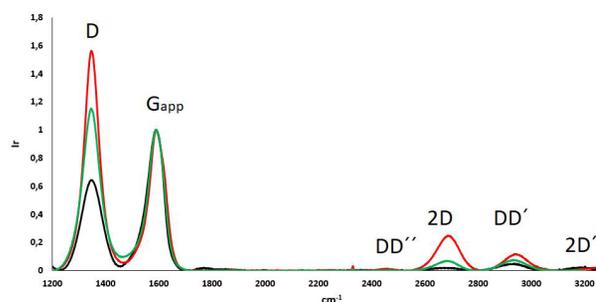


Figura 2. Espectros Raman de varios GRMs. Se muestra la denominación típica de cada una de las bandas.

reducido funcionalizado (frGO) a bajos porcentajes de carga, poniendo de manifiesto la importancia de una buena dispersión e interfase.

En el caso de los composites preparados con GRM de elevada relación de aspecto, se han obtenido alta conductividad térmica y eléctrica, gracias al elevado tamaño lateral y bajo contenido de defectos. Además, varios de los composites de PA6 han clasificado como V0, de acuerdo con la norma UL94; mejorando el comportamiento de la matriz, como muestra la Figura 3. Estas propiedades abren la puerta al empleo de los composites de PA6 en varias áreas industriales, como automoción.

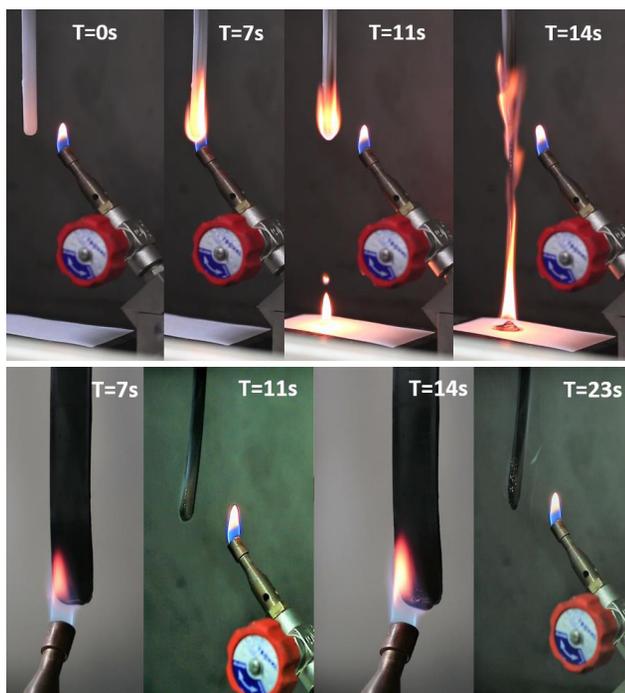


Figura 3. Test de flamabilidad de la poliamida 6 (a) y de composite de PA6 con material grafénico (b), observando la mejora en el comportamiento.

Otro de los apartados de la tesis doctoral, recoge un estudio sobre las condiciones de mezclado (tiempo y cizalla) de resina epoxi y óxidos de grafeno reducidos (rGO) de elevado tamaño lateral y relación de aspecto. Además de la medida de conductividad eléctrica, se ha mostrado la influencia de la adición de GRMs en el comportamiento reológico y la viscosidad.

Se ha demostrado que es posible elevar la conductividad eléctrica con bajos porcentajes de carga. Además, se ha llevado a cabo la monitorización, en diferentes condiciones, de la conductividad eléctrica de dispersiones preparadas bajo diversa cizalla, para considerar el efecto en el comportamiento eléctrico del composite. La Figura 4 muestra el comportamiento durante la polime-

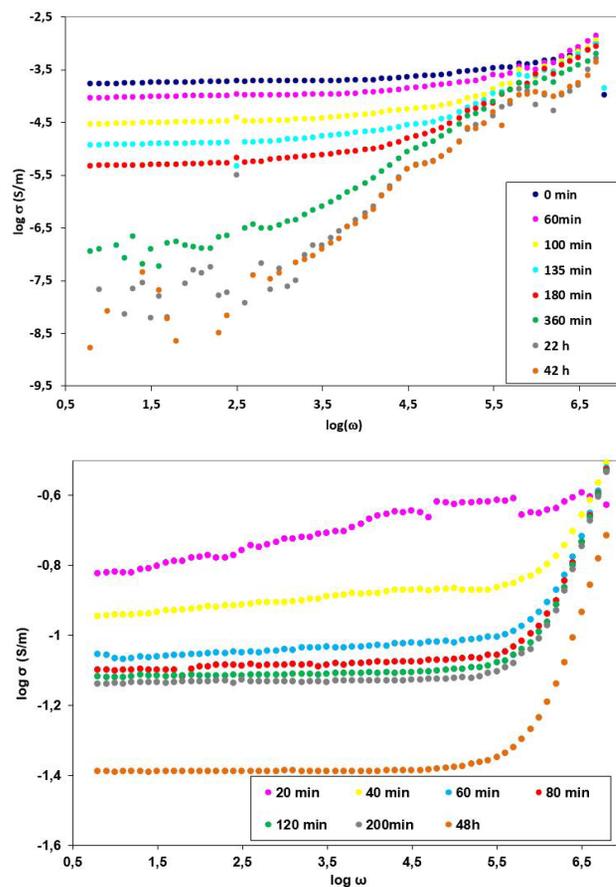


Figura 4. Representación logarítmica de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia de la misma formulación en epoxi preparada en diferentes condiciones de dispersión (rpms) y temperatura de curado.

rización de la misma formulación realizada en diferentes condiciones; pudiendo determinar una variación de la conductividad eléctrica de más de ocho órdenes de magnitud. Estos experimentos ponen de manifiesto la necesidad de optimizar las condiciones de procesado y polimerización de composites epoxi con materiales grafénicos.

La tesis doctoral presenta además la caracterización de composites de TPU, los cuales muestran un comportamiento que no está de acuerdo con la Ley Universal de Jonscher (UPL). Además, estos composites muestran alta sensibilidad a la temperatura y la humedad relativa; presentando un ajuste lineal entre los factores de la UPL.

Los resultados obtenidos abren la puerta al empleo industrial de materiales grafénicos, obteniendo composites poliméricos con nuevas funcionalidades de alto valor añadido.

Defendida en la Facultad de Ciencias UNED el 5 de diciembre de 2017 con la calificación de Sobresaliente *Cum Laude*.

## REFERENCIAS

- [1] Mr. Rohan, Polyamide Market by Application (Engineering Plastics, Fiber), Type (PA 6, PA 66, Bio-based & Specialty Polyamides), and Region (Asia-Pacific, North America, Europe, Middle East & Africa, South America) - Global forecast to 2021, India.
- [2] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669.
- [3] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei EY (2008). Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature Nanotechnology* 3, 491–495.
- [4] Balandin AA (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials* 10, 569–581.
- [5] Orlov AV, Ovid'ko IA (2013). Mechanical properties of graphene. *Reviews on Advanced Materials Science* 34, 1–11.

Elvira Villaro Ábalos

Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica