

TESIS DOCTORAL

2017

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

ELVIRA VILLARO ÁBALOS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

JULIO GÓMEZ CORDÓN

D. Julio Gómez Cordón, director

CERTIFICA: Que la memoria **“PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA Y MATERIALES GRAFÉNICOS”** ha sido realizada por la Licenciada Elvira Villaro Abalos en el departamento de Química Inorgánica y Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) y reúne las condiciones exigidas para optar al grado de Doctor en Química.

D. Antonio R. Guerrero Ruiz, tutor

Con la certeza de dejarme algo en el tintero, quiero comenzar a expresar mi agradecimiento:

A la Consejería de Industria, Innovación y Empleo del Gobierno de La Rioja, por la financiación de las ayudas predoctorales para la investigación en los Centros Tecnológicos y Centros de Investigación de la Comunidad Autónoma de La Rioja, en aplicación de la orden 10/2012. Asimismo, quiero agradecer a los proyectos de investigación en los cuales he participado en estos años; especialmente Polygraph, que me abrió la puerta al mundo de este material; Grafentex y Graphene Flagship; y no sólo por la financiación, si no por los profesionales con quienes he tenido la suerte de trabajar y aprender.

Como no acordarme de Interquímica; gracias por la oportunidad de oro que ha supuesto para mí la realización de esta tesis; y gracias a mis compañeras Marta y Ana.

Quiero agradecer a mi tutor, Antonio Guerrero, por su disposición para ayudarme desde antes de conocerme; a él y a todo su grupo UNED-CSIC, por la acogida cuando he tenido la oportunidad de visitarles; especialmente a Inmaculada Rodríguez Ramos, por su ayuda con el XPS.

De un modo imprescindible, agradezco a Avanzare, porque la oportunidad de trabajar junto a ellos siempre está abierta. Gracias a sus recursos y a los buenos momentos junto a su equipo, entre ellos: Esther, Raquel, Alegría, Rebeca, Lucía, Andrés, David, Imanol, Alberto, Bea, Sheila, Nico y Vero. Especialmente a Javi Pérez, por su confianza; y al gran Luis Otaño, por sus ideas y por ser tal cómo es.

De un modo personal, quiero acordarme de los amigos que nunca fallan; entre ellos mis compañeras de universidad y otras andanzas: Lara, Eva y Ana, por estar así de locas. A los Navaridas-Manzanos, por tener su casa siempre abierta (en especial a la Helen); a los amigos de San Asensio; Mace, Laura; a Blanqui, Jesús, Cris, Jorge y Lucas, por ser más familia que vecinos desde hace tantos años. Al grupo de los Tatos y al resto, a los que no dejan entrar...

A mi tía Ana y mi tío Pedro; mis primos Elena, Gonzalo y Pedro; por el cariño que siempre me muestran y por ser mi familia.

Al clan Gómez-Cordón; a Angelines, Javier, Mané e Inma, por acogerme y quererme desde el principio como a una más. Y por supuesto, a Ángela y Lucía, por ser capaces de sacarme una sonrisa siempre.

A Julio, por ser el bastón que nunca me deja caer; pero además ser mi amigo, mi novio, mi marido, mi amante (y hasta mi director de tesis). Porque te quiero y has hecho posible todo esto; gracias por todo lo que he aprendido, y por tu paciencia.

Y por último, a mis padres, porque jamás hubiese imaginado una infancia y una vida mejor, por apoyarme y ayudarme en todo, por cuidarme y porque seguís siendo los mejores!

Gracias!!

A mi padre,
por inculcar la ilusión y las ganas de aprender a la niña que fui

A mi madre,
por desvelarse hasta el extremo y hacer de mí la mujer que hoy soy

Porque os lo debo todo...

Todo pasa y todo queda,
Pero lo nuestro es pasar...

Pasar haciendo caminos,
Caminos sobre la mar...

Resumen

Este trabajo de investigación se ha estructurado entorno a varios materiales grafénicos (GRMs); centrándose en su caracterización y estudio de sus propiedades. Estos 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, espectroscópicas y de difracción para conocer aspectos clave como su relación de aspecto y el contenido en oxígeno y defectos. 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 GO y rGO funcionalizado a bajos porcentajes de carga, poniendo de manifiesto la importancia de una buena dispersión e interfase. Además, varios de los composites han clasificado como V0, de acuerdo con la UL94. En el caso de los composites preparados con GRM de elevada relación de aspecto, se han obtenido alta conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades abren la puerta al empleo de los composites de PA6 en varias áreas industriales.

En la presente memoria se recoge un estudio sobre las condiciones de mezclado (tiempo y cizalla) en la viscosidad de dispersiones y conductividad de los composites de óxidos de grafeno reducidos de elevado tamaño lateral y relación de aspecto, logrando elevada 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 del composite.

En el último capítulo se presenta la caracterización de composites de TPU, los cuales muestran un comportamiento que no está de acuerdo con la Universal Power Law (UPL) o Ley de Jonscher. Además, estos composites muestran alta sensibilidad a la temperatura y la humedad relativa; presentando un ajuste lineal entre los factores de la UPL.

Abstract

The present work summarizes the characterization and properties analysis of several Graphene Related Materials (GRMs); which have been prepared by top-down approaches: Oxidation-Exfoliation-Reduction (OER) and Liquid Phase Exfoliation (LPE) of graphite. Microscopic, spectroscopic and diffraction techniques have been employed to determine key features of GRMs; for example, the aspect ratio and the content and oxygen defects. These GRMs have been employed to prepare thermoplastic (PA6 and TPU) and thermoset (epoxy resin) composites.

In PA6 composites, the dispersion of the nanoparticles and the melt flow index has been studied; it has been determined mechanical improvements when graphene oxide or functionalized reduced graphene oxide is employed at low dosage; showing the importance of an adequate dispersion and affinity. Besides, some of these composites have shown V0 classification according to UL 94 flame retardant standard and electrical and thermal conductivity; which make them suitable to be employed in many industrial fields.

The present work presents a study about the dispersion parameters (time and shear) in the viscosity and electrical conductivity of epoxy composites; carried out to optimize the dispersion of large lateral size reduced graphene oxide materials (high aspect ratio); in which is possible obtain high electrical conductivity at low loads. Besides it has been monitored the electrical conductivity during the polymerization time, to investigate the effect in the final behaviour of the composite.

Last but not least, electrical conductivity of TPU-GRM composites has been studied; showing a non-coherent behaviour according to the Universal Power Law (UPL) and high sensitivity to temperature and relative humidity. It has been observed a linear correlation between the fit values obtained from UPL.

Planteamiento y objetivos de la tesis

El mercado global de la poliamida 6 está sufriendo una gran expansión desde 2013, habiendo alcanzado en 2015 una producción de 5,3 millones de Tm y 2,6 millones de Tm para la PA66, lo que supone un mercado de 24.000 Millones de € y se estima que llegue a los 32.000 millones en 2022. El principal mercado y aplicación sigue siendo la fabricación de textiles, moquetas, fibras, etc, sin embargo, el mercado de las aplicaciones técnicas de la Pa6 supone ya un 46% del mercado global, siendo las aplicaciones en automoción (38%), el sector eléctrico y electrónico (21%) los principales mercados del mismo.

El mercado global de las resinas epoxi representó en 2015 unos 8.000 M€, y se espera que en los próximos años tenga lugar un fuerte crecimiento con el que se prevé llegar hasta los 15.000 M€ en 2024. Este enorme crecimiento está motivado por la expansión de sectores como el aeronáutico, el energético, automoción, pinturas o el de la construcción. Para poder cumplir con los requerimientos de estos sectores industriales es necesario dotar a las resinas epoxi de una serie de prestaciones y de mejoras que suponen, en muchos casos, el desarrollo de varias propiedades a la vez, es decir, conseguir la multifuncionalidad en composites de matriz epoxi.

El mercado del poliuretano termoplástico llegó a los 2800 millones de euros en 2016. El principal mercado del mismo es el del calzado, seguido por aplicaciones en ingeniería, cables, automoción, construcción, tuberías y biomédicas.

Como es conocido, los materiales poliméricos no presentan conductividad eléctrica, ni resistencia a la llama y la conductividad térmica es muy limitada. Además, es necesario destacar, que, para aplicaciones técnicas, es necesario que presenten elevada resistencia mecánica.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral está centrado en el estudio y preparación de composites de matriz polimérica y materiales derivados del grafeno (GRMs), estudiando y optimizando su dispersión y las propiedades finales de los mismos, empleando para ello tecnologías de dispersión empleadas por la industria.

Para ello se han empleado 3 tecnologías de dispersión, como son el mezclado en fundido mediante extrusión, para el caso de estudio que ha sido una matriz de PA6; la polimerización in situ, para lo que se ha seleccionado la matriz epoxi, y un mezclado en disolución, para lo que se ha seleccionado TPU.

De una forma más específica los objetivos de la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

- *Estudio y caracterización de GRMs que van a ser empleados para la preparación de nanocomposites de matriz polimérica.* Se han preparado en colaboración con AVANZARE Innovación Tecnológica S.L. en el marco del proyecto Europeo Graphene Flagship un gran número de diferentes materiales grafénicos de los cuales se han seleccionado 8 para la preparación de composites en esta memoria. Se han empleado 3 técnicas de preparación además de la funcionalización de uno de ellos: oxidación/exfoliación/reducción (*GO-1, GO-2, G1, G2, rGO1, rGO2, y G3 que es un rGO funcionalizado*), súper-expansión de GICs (*G4*) y *Liquid Phase Exfoliation (G5 y G6)*. Para ello se van a determinar las características fisicoquímicas y morfológicas que mejor definen a cada uno de ellos y que ayudarán a comprender los resultados finales obtenidos al interaccionar con la matriz.

De los materiales preparados se han elegido estos para la preparación de los composites basándonos, en las diferencias en tamaño lateral, espesor y de BET que nos van a permitir estudiar materiales con diferente relación de aspecto, número y tipo de defectos, contenido en oxígeno.

Los GRM seleccionados, presentan relaciones de aspecto muy altas, como es el caso de todos los producidos por oxidación/exfoliación/reducción, altas, como es el caso del material preparado por ultraexpansión, y que es el material que presenta mayor tamaño lateral o una baja relación de aspecto como es el caso de los preparados por LPE, que presentan un tamaño lateral muy bajo.

Por otro lado, los materiales elegidos, son muy diferentes tanto en química superficial como en morfología y se ha querido optimizar la dispersión de los mismos en las diferentes matrices.

- *Estudio de la incorporación de los materiales grafénicos en una matriz termoplástica como es la poliamida 6 (PA6).* Para ello, se ha utilizado un

mezclado en fundido mediante el empleo de extrusoras de doble husillo. También se ha tratado de reproducir la manera de trabajar en la industria, para lo que se han preparado concentrados, o masterbatch, que posteriormente se han diluido hasta conseguir la composición final. Se han estudiado como se modifican las propiedades mecánicas por la incorporación de los GRMs, y se han estudiado la conductividad eléctrica y térmica y la resistencia al fuego de los composites, obteniéndose materiales multifuncionales.

- *Estudio de los efectos de la integración de GRMs en matriz epoxi sobre la reología del sistema y de la polimerización mediante el empleo de Espectroscopia de impedancia compleja y medidas de viscosidad y optimización de las condiciones de trabajo, que permitan mejorar la dispersión de los materiales grafénicos en la matriz.*
- *Mejora de la conductividad eléctrica y térmica de composites de GRM-epoxi y preparación de composites.*
- *Estudio de relajación dieléctrica de composites de GRM-TPU que nos permitan comprender el comportamiento de los materiales grafénicos en esa matriz*
- *Caracterización y estudio de las propiedades de los composites preparados.* Los composites preparados, así como los GRMs en la matriz van a ser caracterizados utilizando varios tipos de técnicas de análisis, con el fin de analizar el efecto de tipo de GRM y optimizar la dispersión y las propiedades finales de los mismos.

Para alcanzar todos estos objetivos se va a trabajar en el estudio de la dispersión de los GRMs y en la matriz polimérica, favoreciendo la desaglomeración de los agregados del material grafénico, y a la vez evitando la disminución del tamaño lateral de los mismos, y permitiendo, a la vez, una adecuada dispersión de todos los componentes de manera que:

- Se caracterizarán los GRMs y se compararán los efectos del método de preparación, su morfología, tamaño lateral y espesor, química superficial, contenido en defectos y tipo de defecto y contenido en oxígeno (Capítulo 3).
- Se van a preparar los composites de matriz PA6 mediante un proceso de mezclado en fundido, preparándose un composite y la posterior

dilución hasta conseguir la concentración deseada. Se analizarán las propiedades tanto mecánicas como eléctricas o conductividad térmica, así como la resistencia al fuego de las mismas a diferentes concentraciones de carga, optimizándose las formulaciones hasta conseguir composites multifuncionales (Capítulo 4).

- Se prepararán composites de GRM/Epoxi y se estudiarán la conductividad eléctrica y térmica. Se analizará el efecto sobre la viscosidad y la conductividad eléctrica que tiene la incorporación de los diferentes materiales grafénicos en una resina de epoxi, optimizándose las condiciones de trabajo. Posteriormente se monitorizará la polimerización en diferentes condiciones de procesado mediante espectroscopía de impedancia compleja (EIS), ver Capítulo 5.
- Finalmente, se prepararán composites de rGO-TPU mediante mezclado en disolución y se evaluará mediante EIS el comportamiento dieléctrico de los mismos y la influencia que tiene el espesor de los materiales grafénicos tanto en la conductividad eléctrica, en la dureza y ley universal de Joncher (Capítulo 6).

ÍNDICE

<i>Capítulo 1.</i>	23
<i>Introducción</i>	23
1.1. El grafeno	25
1.2. Propiedades del grafeno	30
1.2.1. Propiedades eléctricas	30
1.2.2. Propiedades térmicas.....	32
1.2.3. Propiedades mecánicas.....	35
1.2.4. Reactividad química	37
1.2.5. Otras propiedades.....	39
1.3. Clasificación y Nomenclatura	39
1.4. Métodos de obtención	42
1.4.1. Métodos de obtención por exfoliación de grafito o “top-down”:	43
1.4.2. Funcionalización de materiales grafénicos.....	69
1.4.3. Métodos de obtención “bottom-up”:	75
1.5. Tipos y Métodos de preparación de composites de matriz polimérica	79
1.5.1. Clasificación de matrices poliméricas.....	79
1.5.2. Métodos de preparación de composites de matriz polimérica.....	82
1.6. Propiedades de los composites poliméricos	84
1.6.1. Conductividad eléctrica.....	84
1.6.2. Conductividad térmica	96
1.6.3. Resistencia a la llama	107
1.6.4. Propiedades mecánicas.....	120
1.7. Poliamidas: Historia y aplicaciones	128
1.8. Resinas epoxi.....	132
<i>Capítulo 2.</i>	137
<i>Experimental</i>	137
2.1. Técnicas experimentales	139
2.1.1. Difracción de Rayos X.....	139
2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y FESEM).....	141
2.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	143
2.1.4. Difracción láser.....	144
2.1.5. Espectroscopía Raman	144
2.1.6. Determinación del área superficial específica mediante el método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	156
2.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	159
2.1.8. Análisis termogravimétrico (TGA)	161
2.1.9. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	163
2.1.10. Determinación de viscosidad mediante viscosímetro Brookfield	164
2.1.11. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	168
2.1.12. Determinación de la conductividad térmica de los composites.....	174

2.1.13. Determinación del índice de fluidez mediante Ensayo para termoplásticos con plastómetro de extrusión (ASTM D 1238 – 04)	176
2.1.14. Test UL94 sobre la flamabilidad de materiales plásticos empleados como componentes en aparatos.....	177
2.1.15. Ensayo de Flexión para plásticos reforzados y no reforzados y materiales eléctricamente aislantes (ASTM D790–03):.....	177
2.1.16. Test de Tracción para plásticos (ASTM D638–10)	179
2.2. Preparación y técnicas de caracterización de composites de grafeno.....	180
2.2.1. Preparación de nanocomposites termoplásticos (PA6) con materiales grafénicos	181
2.2.2. Preparación de composites termoestables de grafeno (resina epoxi)	187
Capítulo 3.	193
Caracterización de Materiales Grafénicos.....	193
3.1. GO1	196
3.2. G1.....	204
3.3. GO2	214
3.4. G2.....	222
3.5. G3.....	232
3.6. G4.....	240
3.7. G5.....	248
3.8. G6.....	256
3.9. Conclusiones sobre la caracterización de GRMs	263
Capítulo 4.	267
Preparación y Caracterización de Composites PA6-GRM	267
4.1. Preparación	270
4.2. Caracterización de la dispersión y Propiedades Mecánicas	272
4.2.1. Composites PA6-GO1 (Óxido de Grafeno de ~40µm)	272
4.2.2. Composites PA6-G3 (func-rGO1).....	282
4.2.3. Composites PA6-G4 (Ox-GIC)	290
4.2.4. Composites PA6-G5 (LPE-1µm)	297
4.2.5. Composites PA6-G6 (LPE 200nm).....	306
4.2.6. Conclusiones sobre dispersión y propiedades mecánicas de composites PA6-GRM	315
4.3. Estabilidad térmica y Resistencia a la llama (UL94)	321
4.3.1. PA6 B3K	323
4.3.2. Composites de PA6-G3 (func-PrGO1).....	326
4.3.3. Composites de PA6-G5 (LPE-1µm)	331
4.3.4. Composites de PA6-G6 (LPE-200nm)	337
4.3.5. Conclusiones sobre flamabilidad de composites PA6-GRM	347
4.4. Conductividad eléctrica de composites PA6-GRM	348
4.4.1. Composites de PA6-G1 (rGO de 20-40µm).....	348
4.4.2. Composites de PA6-G2 (rGO de 50-70µm).....	350
4.4.3. Composites de PA6-G4 (OxGIC).....	352
4.4.4. Composites de PA6-G5 (LPE-1µm)	353

4.4.5.	Conclusiones sobre conductividad eléctrica de composites PA6-GRM.....	354
4.5.	Conductividad térmica de composites PA6-GRM	357
Capítulo 5.		361
Preparación y Caracterización de Composites Epoxi-GRM.....		361
5.1.	Estudio de las condiciones de procesado de GRM-resina epoxi y su influencia en la viscosidad y conductividad eléctrica.....	363
5.1.1.	Determinación de tiempo y velocidad de procesado	363
5.1.2.	Resina Virgen.....	365
5.1.3.	G1 (rGOx de 20-40µm)	366
5.1.4.	G2 (rGOx de 50-70µm)	369
5.1.5.	G4 (OxGIC).....	375
5.2.	Estudio de la Conductividad eléctrica y viscosidad de Composites GRM-Epoxi (20.000rpm@20min) 380	
5.2.1.	G1 (rGOx de 20-40µm)	380
5.2.2.	G2 (rGO de 50-70µm)	384
5.2.3.	G4 (OxGIC).....	386
5.2.4.	G5 (LPE-1µm)	387
5.2.5.	G6 (LPE-200nm).....	390
5.3.	Monitorización de la polimerización de las dispersiones GRM-epoxi mediante EIS	391
5.3.1.	Monitorización de la polimerización a 25°C (dispersión 1.000rpms@5min)	393
5.3.2.	Monitorización de la polimerización a 80°C (dispersión 1.000rpms@5min)	396
5.3.3.	Monitorización de la polimerización a 25°C (dispersión 20.000rpms@5min)	399
5.3.4.	Monitorización de la polimerización a 80°C (dispersión 20.000rpms@5min)	404
5.4.	Estudio de la conductividad eléctrica y térmica de los composites epoxi-GRM	412
5.4.1.	Conductividad eléctrica.....	412
5.4.2.	Conductividad térmica	415
5.5.	Efecto Joule	420
5.6.	Conclusiones sobre composites epoxi-GRM	422
Capítulo 6.		427
Influencia de la temperatura, RH, tipo de rGO y su contenido en la UPL en composites rGO/TPUs		427
6.1.	Preparación de rGO y compostes TPU/rGO	429
6.2.	Caracterización de composites TPU-rGO	430
6.3.	Caracterización de rGO y compostes TPU	433
6.4.	Influencia de la temperatura y RH (%)	437
6.5.	Conclusiones sobre composites TPU-rGO	449
Capítulo 7.		451
Conclusiones		451
Anexo I		457
Listado de abreviaturas		459
Listado de figuras		463
Listado de tablas.....		491

Bibliografía Consultada499

Capítulo 1.

Introducción

1.1. El grafeno

Como cambia la vida en apenas un segundo.... Como cambia en cuatro años, que casi ya no recuerdo los comienzos de esta tesis.... y cómo evoluciona en trece años. Los que nos separan desde que dos genios “descubrieran” el grafeno, allí por 2004. Sin embargo, y aunque se trate de un “descubrimiento reciente”, muchos investigadores habían intentado la preparación de láminas de grafito con pocas capas. Por ejemplo, Roscoe y Thomas en 1967, hablaban de la separación de las capas de un grafito pirolítico altamente orientado mediante el empleo de cinta adhesiva.¹ La novedad que se reconoce con la concesión del premio Nobel está en el aislamiento y caracterización de esta forma alotrópica del carbono, denominada grafeno.

Desde los estudios más básicos en el área de Química, se inculca la importancia de un enlace, de la hibridación de los átomos que lo componen, su disposición y organización. En el caso del grafeno, esto es básicamente lo que lo diferencia de otros materiales basados en carbono, como fullereno, nanotubos, carbones amorfos, grafito y diamante. Pero antes de entrar en materia con estas estructuras, vamos a dar un breve repaso por la escala atómica y subatómica. Los átomos de carbono (en este caso nos referimos a carbono 12; aunque debe tenerse en cuenta que existen otros isótopos, como el carbono 13 y carbono 14, que representan el 1,1% del total) poseen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, que les permite realizar diferentes hibridaciones, estableciendo varios tipos enlaces con otros átomos y consigo mismo.

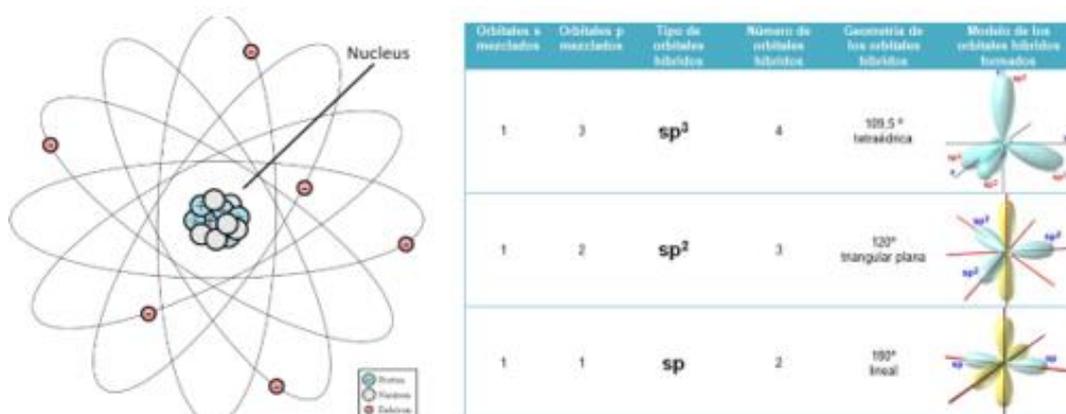


Figura 1. Representación del átomo de carbono 12 y sus posibles hibridaciones.

La estructura del grafeno se basa en la hibridación sp^2 de los orbitales atómicos del carbono; que permite que los tres orbitales híbridos queden en disposición trigonal en el plano, solapando frontalmente con los orbitales de las posiciones adyacentes, formando fuertes enlaces covalentes tipo σ , mientras que el orbital $2p_z$ (perpendicular al plano) solapa lateralmente formando enlaces tipo π , siendo una estructura bidimensional.

El concepto de resonancia es importante para comprender las propiedades del grafeno. Si consideramos la molécula de benceno, la estructura resonante le confiere una estabilidad 36 kcal superior al ciclohexatrieno. Kekulé explicó por primera vez qué ocurría con esta estructura. Si el benceno realmente tuviera tres enlaces simples y tres dobles, sería de esperar que hubiera tres enlaces cortos (1.34 Å) y tres largos (probablemente 1.48 Å, como en 1,3-butadieno). Sin embargo, los estudios de difracción por rayos X indican que los seis enlaces carbono-carbono del benceno son iguales y que presentan una longitud de 1.39 Å, a medio camino entre simples y dobles.²

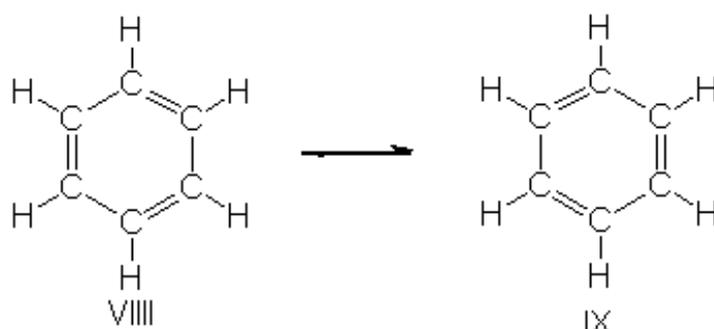


Figura 2. Representación propuesta por Kekulé sobre la estructura del benceno.

Es esta configuración la que establece las diferencias entre el grafeno y otros materiales carbonosos. El grafito por ejemplo, presenta enlaces de tipo Van der Waals entre sus láminas, lo que le confiere una estructura tridimensional. La estructura de los nanotubos de carbono (CNTs, de sus siglas en inglés Carbon NanoTubes), puede entenderse como un enrollamiento de la estructura planar; mientras que los fulerenos se consideran estructuras de dimensión cero (0D), vistas como enrollamientos del plano, ver Figura 3.

Tanto los CNTs como los fulerenos tienen una historia similar a la del grafeno, existiendo cierto conocimiento teórico décadas atrás,³ pero publicándose su

“aislamiento”, caracterizándose y proponiendo la estabilidad de los materiales 2D tiempo después.

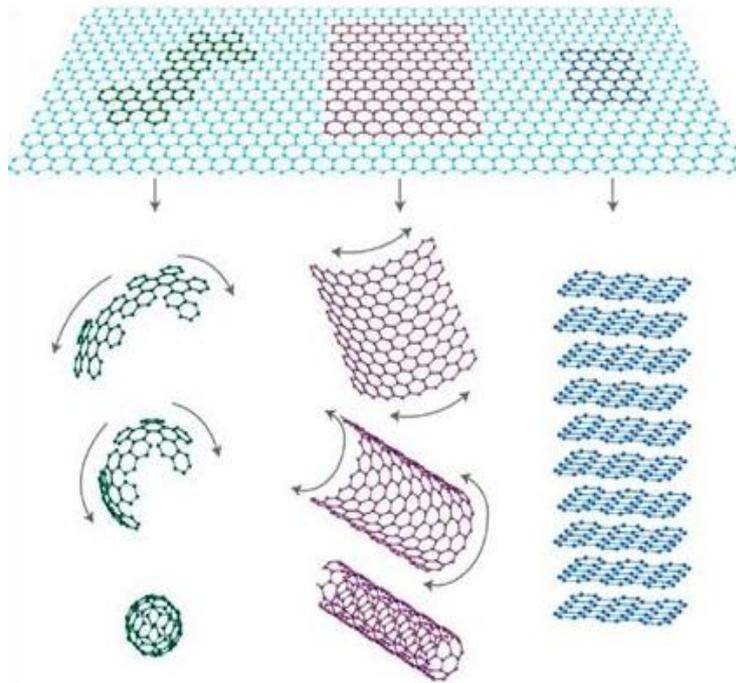


Figura 3. Esquema sobre las estructuras carbonosas fullereno, nanotubos y grafeno.⁴

Los nanotubos pueden estar compuestos por una sola pared (Single Wall Carbon NanoTubes, SWCNTs) con un diámetro interno entre 0,4 y 2,4 nm; o de varias capas dispuestas en forma de cilindros concéntricos (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs), existiendo 0,34 nm de separación entre ellas.

Otros materiales similares a los CNTs son las nanofibras de carbono (CNF, Carbon NanoFibers) que pueden ser huecas o macizas en su cavidad interior. Estos materiales suelen presentar un diámetro mayor al de los nanotubos.

Teniendo en cuenta todo lo anterior (tipo de enlace, disposición), la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propone emplear el término grafeno cuando se hable “de las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales” de carbono.⁵

Una de las posibles definiciones del material es la de hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de seis átomos de carbono; o

molécula plana compuesta por átomos de carbono que forman un patrón de anillos hexagonales.^{5,6}

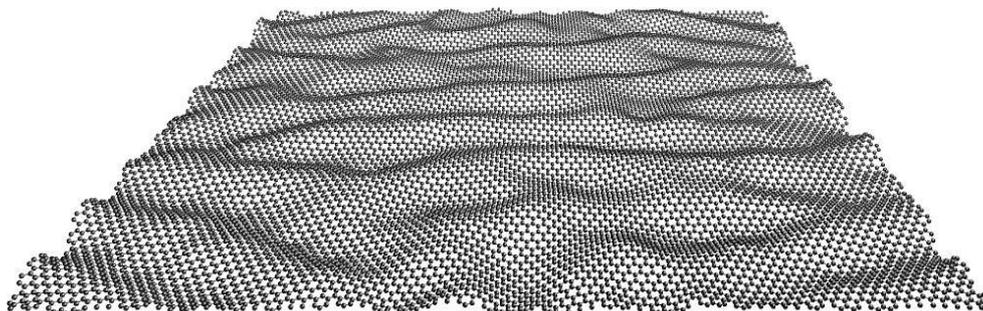


Figura 4. Representación de grafeno.

Cabe destacar que tanto la definición, como la representación, son las formas ideal o teórica del grafeno; ya que como se explica en los siguientes apartados, la influencia de los métodos de producción, los materiales empleados y otros aspectos como las condiciones de trabajo, influyen tanto en la estructura, como en el nivel de exfoliación obtenido. Bajo el “paraguas” de grafeno, existen una cantidad de materiales que no pueden ceñirse por completo a las definiciones dadas anteriormente. Incluso el mejor material sintetizado presentará defectos en la estructura debido a las posiciones que se encuentran en el borde las láminas, con hibridación sp^3 . Por tanto, para trabajar de una manera lo más adecuada posible, se están desarrollando estrategias de clasificación de los materiales. A día de hoy, no existe una clasificación universalmente aceptada; sin embargo, existen varias publicaciones de referencia en las que sus autores proponen diversos métodos para denominar los materiales grafénicos según sus características, como se comenta más adelante (ver apartado 1.3). Por lo que una adecuada caracterización es absolutamente necesaria. Es preciso que se analicen los materiales mediante técnicas que arrojen información para, no sólo clasificarlos y nombrarlos correctamente, sino también para entender su comportamiento e interacción con las matrices dentro de los composites.

Enumerar todas las aplicaciones basadas en el empleo de materiales grafénicos que están desarrollándose actualmente es casi imposible. Desde el aislamiento y caracterización del material en el año 2004, y debido a sus propiedades, son muchos los grupos de investigación que han comenzado a

trabajar en grafeno. El número de publicaciones científicas ha crecido de una manera exponencial en la última década.

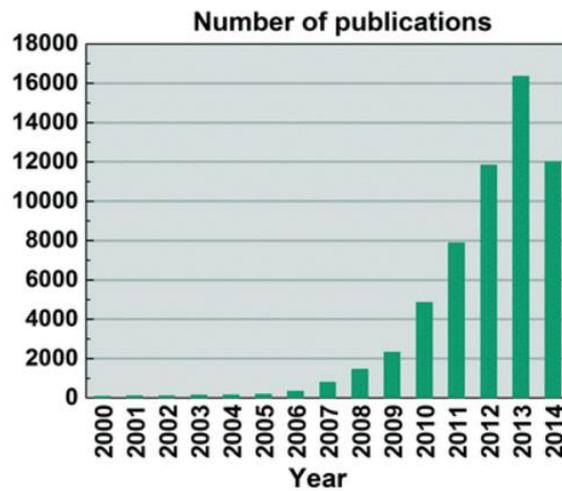


Figura 5. Estadística hasta el año 2014, donde se observa el crecimiento del número de publicaciones.⁷

Por mencionar algunas de las áreas de mayor actividad, se encuentran la fabricación de supercapacitadores, baterías, membranas y films de selectividad controlada, sensores, celdas solares, recubrimientos con varias funcionalidades, composites de diferente funcionalidad, nanofluidos o tintas conductoras.



Figura 6. Representación de algunas de las aplicaciones dentro de cada campo de trabajo.⁷

Hay que destacar los diferentes niveles de madurez entre las áreas citadas; algunos de ellos como la preparación de tintas conductoras o composites se encuentran muy avanzados; tanto que es posible encontrar productos comerciales, y patentes relacionadas. Otros campos, como las aplicaciones en medicina o la fabricación de baterías están aún en fase de investigación, pero con resultados prometedores.



Figura 7. Depósito instalado en planta química en cuya preparación se emplean materiales grafénicos.

1.2. Propiedades del grafeno

1.2.1. Propiedades eléctricas

En una lámina de grafeno, dada la hibridación atómica, existe un electrón en cada orbital p_z (perpendicular al plano de los orbitales sp^2 enlazados) que forma enlaces π y π^* con el resto de electrones vecinos. Esto supone una deslocalización, creando una nube electrónica paralela al plano.

La Figura 8 representa el nivel de Fermi (o nivel energético más alto ocupado en un material) y las bandas de conducción (lila) y valencia (fucsia) de diferentes tipos de materiales. Mientras que los metales poseen solapadas ambas bandas, los aislantes muestran una brecha energética demasiado grande, impidiendo el paso de corriente eléctrica. Los semiconductores presentan una diferencia energética menor, posibilitando que los electrones la superen y se produzca paso de corriente. El grafeno muestra las bandas energéticas en forma de diábolo, donde los vértices de ambos conos se tocan precisamente en el nivel de Fermi. Por tanto, no existe una brecha energética

y los electrones pueden pasar de una a otra banda. Al igual que ocurre en los semiconductores, los portadores de carga son electrones y huecos.⁸

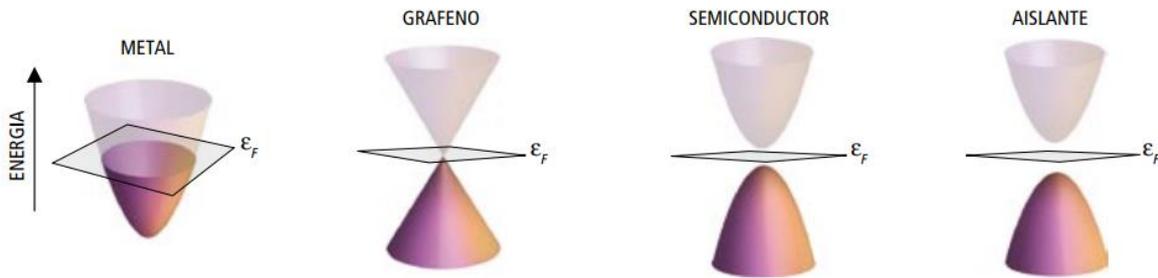


Figura 8. Representación gráfica de las bandas de conducción y valencia para materiales de diferente naturaleza.⁸

En los metales, los portadores de carga (electrones) muestran cierta inercia; y por tanto, masa efectiva. En el caso del grafeno, la masa efectiva de los portadores de carga es cero y en un sistema ideal sin impurezas que afecten la conducción, la velocidad de movimiento sería del orden de 10^6 m/s.⁸

En la lámina de grafeno se ha observado un efecto de Hall cuántico anómalo. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través del material, aplicando a su vez un campo magnético en dirección perpendicular y se mide la diferencia de potencial entre las dos superficies, se puede determinar tanto la densidad de portadores de carga como su signo; presentando una linealidad entre el campo magnético y la resistencia Hall. Cuando el efecto es cuántico, no existe dicha linealidad, sino una dependencia según el campo y las temperaturas de estudio. La particularidad que muestra el grafeno es que al comportarse los portadores de carga como partículas sin masa (como fermiones Dirac) existen estados de energía cero; lo cual conduce a un efecto Hall cuántico anómalo con una cuantización de $\frac{1}{2}$ de la conductividad Hall en lugar de la unidad.⁹

Fenómenos como la paradoja de Klein (una partícula no puede propagarse a través de una región donde su energía potencial es más grande que su energía total) han sido determinados por los Premios Nobel Geim y Novoselov¹⁰ sobre la lámina de grafeno; en la que la probabilidad de la transmisión del electrón es igual a la unidad, siendo prácticamente independientemente de lo alta que sea la barrera de potencial a superar.

Los valores de movilidad electrónica del grafeno presentan una dependencia respecto de varios factores. Además de las características del propio material (defectos, impurezas,¹¹ bordes, ondulaciones) que alteran las propiedades electrónicas descritas y limitan los movimientos de los electrones;¹² las condiciones de medida (ej. temperatura^{13,14} y atmósfera) y las posibles interacciones con el sustrato (ej SiO₂)¹⁵ son parámetros de influencia. Geim, Novoselov y su equipo determinaron valores de movilidad electrónica del orden de 15.000 cm²/Vs en un material grafénico de varias láminas de espesor a temperatura ambiente,¹⁶ pero cabe citar que se han medido valores más elevados en materiales que no están depositados sobre ningún soporte (del orden de 280.000 cm²/Vs).¹⁷

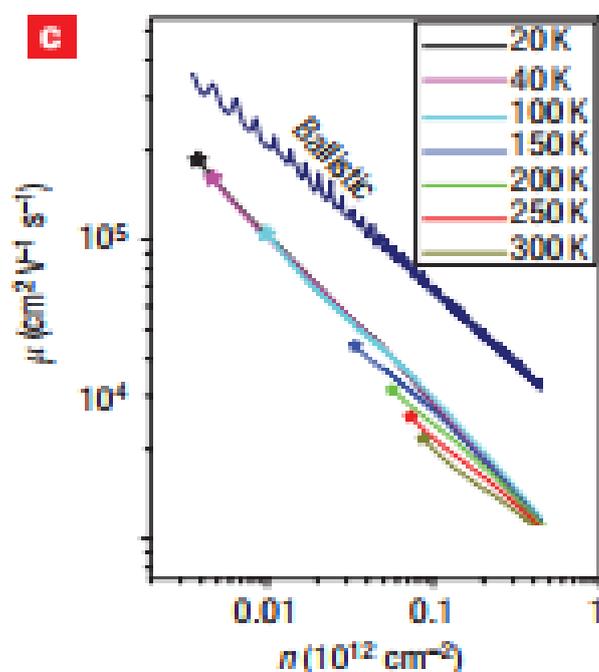


Figura 9. Movilidad electrónica en función de la densidad de portadores de carga a diferentes temperaturas y comparación con el transporte balístico de grafeno suspendido.¹⁷

1.2.2. Propiedades térmicas

La transferencia de calor en un sólido no metálico, como es el grafeno, se realiza a través de las vibraciones de la red cristalina. Los átomos de una parte del sólido que están vibrando más energéticamente, transfieren esa energía hacia los átomos vecinos con menor energía. La propagación de

ondas por la red atómica, de energía cuantizada, es lo que se conoce como fonones.¹⁸

La conductividad depende de la velocidad (v) y libertad de movimiento o camino libre que pueden recorrer dichos fonones (l) y también del calor específico por unidad de volumen de un sólido (C_p); tal y como relaciona la Ecuación 1:¹⁹

$$k = \frac{C_p * v * l}{3}$$

Ecuación 1. Formula que relaciona la conductividad térmica con el calor específico.

Teniendo esto en cuenta, varios modelos y cálculos atribuyen un valor de conductividad térmica más elevado cuando el tamaño de la lámina de grafeno es mayor; incluso superior al valor del grafito cuando las dimensiones laterales son de varias micras. Uno de los modelos que puede destacarse es el de Gruneisen, que tiene en cuenta las dispersiones de fonones producidas por las posiciones defectivas y los bordes de las láminas; ofreciendo valores de conductividad térmica cercanos a los obtenidos al medir una lámina de grafeno suspendida.²⁰

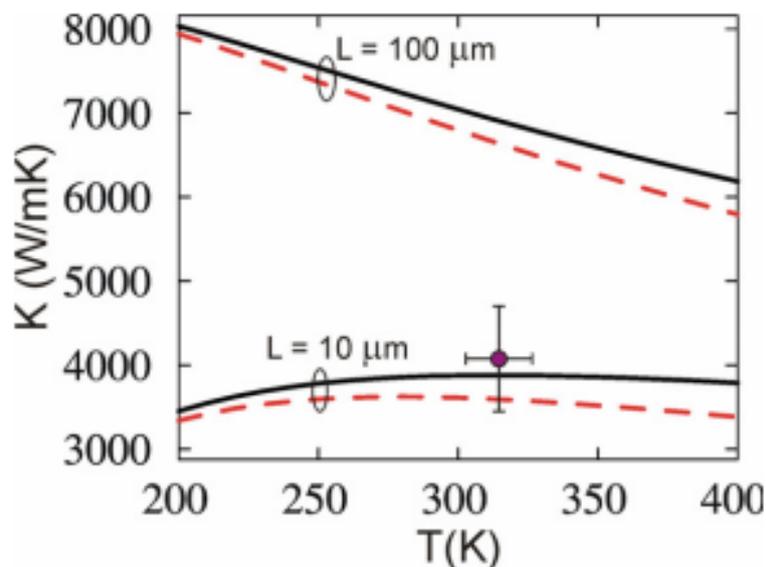


Figura 10. Representación de la conductividad térmica teórica (línea negra) y resultados experimentales (línea roja discontinua) a diferentes temperaturas para dos láminas de diferentes tamaños laterales (L).²⁰

Como se observa en la Figura 10, los valores oscilan entre 3000 y 8000 W/mK; dependiendo en gran medida del tamaño lateral. Pero no sólo las dimensiones tienen influencia; al igual que ocurre con la movilidad electrónica; las propiedades térmicas también se ven influenciadas por factores como las características de la lámina (presencia de defectos que limiten el movimiento de fonones, espesor o número de capas), la existencia de sustrato o no; y también el método de medida²¹ (ej. espectroscopia Raman o métodos de pulso laser (*laser flash*)).²²

Cabe destacar que la transferencia de calor en el eje Z es muy inferior a los valores citados para el plano XY; aproximadamente de 6 W/mK cuando se determina a temperatura ambiente. Esto se debe a las interacciones de Van der Waals (débiles) que se dan en esta dirección.²³

En materiales con más de una lámina, la conductividad térmica disminuye, aunque hasta 10 capas; se mantiene en valores muy elevados. En la Figura 11 se observa que cuando el número de láminas es mayor que cuatro ($n > 4$) la conductividad se sitúa por debajo de los valores del grafito; probablemente por la dispersión de los fonones entre las láminas. Aunque en líneas generales, los materiales grafénicos de menos de 10 capas mantienen una conductividad alta, en valores cercanos a los asociados a grafito (~ 2000 W/mK) en el plano XY.²⁴

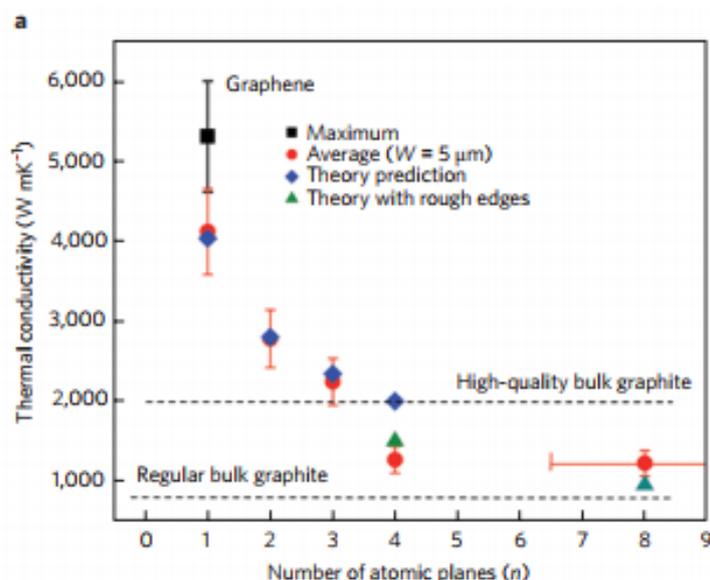


Figura 11. Conductividad térmica (experimental y teórica) de láminas de grafeno suspendidas con diferente número de capas (n).²⁴

1.2.3. Propiedades mecánicas

Además de las propiedades de conductividad eléctrica y térmica, asociadas al movimiento de electrones y fonones, otra de las características que ha situado al grafeno como foco de interés son sus propiedades mecánicas.

Durante varios años se han puesto en práctica diferentes técnicas para la determinación de las propiedades mecánicas del grafeno, entre ellas AFM y Raman.^{25,26} Lee et al²⁵ realizaron las primeras medidas del módulo elástico y la fuerza sobre una lámina de grafeno empleando el microscopio AFM (nanoindentación). Esta investigación obtuvo como resultado un valor de 1TPa para el módulo de Young (valor similar al que presentan los CNTs) y una fuerza intrínseca de 130 GPa; que es la más elevada que se ha medido hasta la fecha.^{25,26} Los valores obtenidos experimentalmente están en el rango de los obtenidos de manera teórica (1,05 TPa para el módulo y 110 GPa en el caso de la fuerza intrínseca).²⁶

Se ha determinado una respuesta elástica no lineal a la carga de tracción, que sigue la siguiente ecuación se describe como:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + D \cdot \varepsilon^2$$

Ecuación 2. Expresión propuesta para el cálculo del módulo en la lámina de grafeno.

Donde σ es la tensión, ε la deformación elástica, E el módulo de Young y D la rigidez elástica de tercer orden.²⁶

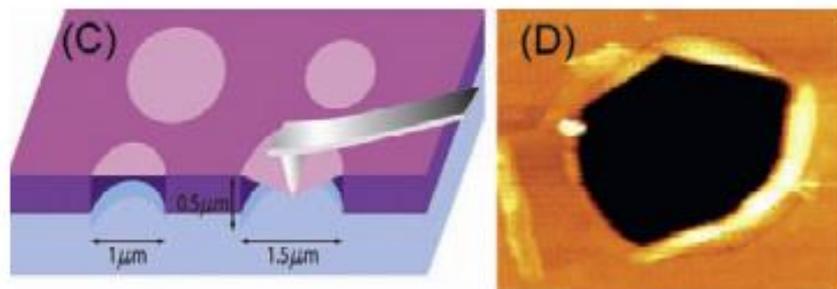


Figura 12. C) Disposición para la medida de propiedades mecánicas de la lámina de grafeno suspendida (nanoindentación) y D) imagen AFM de la fractura.^{25,26}

Hay que considerar que, en general, las propiedades mecánicas de un sólido cristalino están determinadas por su red cristalina y sus defectos

estructurales (como dislocaciones o límites de grano). Las interacciones átomo-átomo en una red ideal se relacionan con las propiedades elásticas, mientras que la resistencia o la fuerza están afectadas por el contenido en defectos.^{27,28} La presencia de defectos en sólidos convencionales (a escala macro) es inevitable; mientras que a escala nano es posible encontrar ejemplos en los que no aparecen. Por ello, estas muestras suelen mostrar unas propiedades mecánicas mayores.²⁹ En el caso del grafeno también es habitual encontrar muestras de mayor calidad y prácticamente libres de defectos cuando se emplean técnicas de preparación meticulosas y de muy bajo rendimiento (ej. exfoliación mediante cinta adhesiva). Aunque cabe destacar que métodos como la deposición en fase vapor (CVD) están logrando muestras de tamaño medio-alto de muy buena calidad estructural.

Los defectos típicos en la red grafénica (como se explica en el apartado de espectroscopía Raman) son debidos a vacantes, de tipo Stone-Wals, dislocaciones y límites de grano; siendo los que más afectan a las propiedades mecánicas las disolaciones (que aumentan la capacidad de deformación plástica)^{30,31} y los bordes (que disminuye la fuerza y resistencia).^{32,33}

Otra de las variables que influye en las propiedades mecánicas de los GRM es su espesor en el eje Z, o número de láminas que lo componen. Estudios teóricos muestran una disminución de los valores de resistencia con el aumento del número de láminas (Figura 13), sin embargo, los valores obtenidos hasta aproximadamente 3 nm de espesor (~ 10 capas) se mantienen cercanos a los medidos para una monolámina (1 TPa).^{34,35}

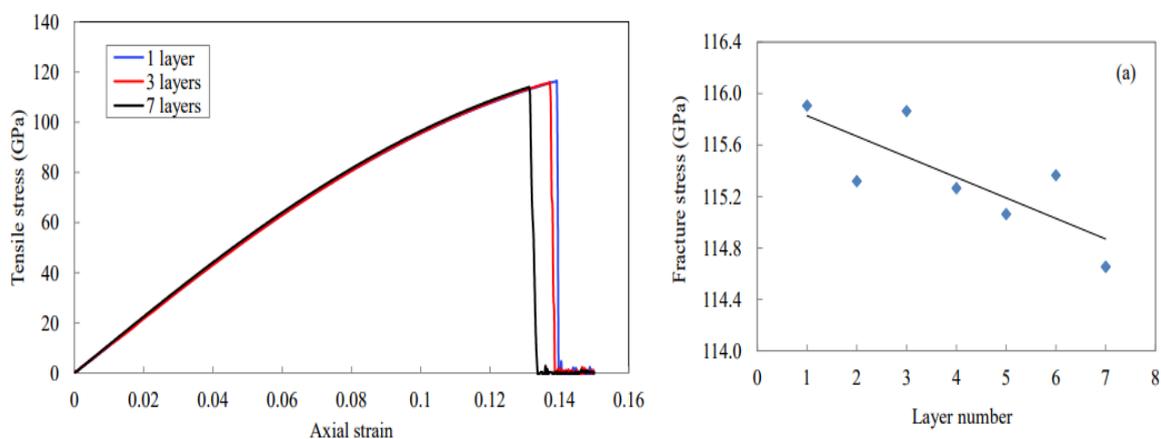


Figura 13. Valores de resistencia a la tracción de materiales grafénicos con diferente número de láminas.³⁴

En el caso de láminas de óxido de grafeno, el valor de módulo elástico asignado mediante estudios teóricos y por AFM es de 207 ± 23 GPa,³⁶ cuando el espesor es de 0,7nm. En el caso del óxido de grafeno reducido (rGO) Gomez-Navarro et al determinaron valores de 0,25 TPa para el módulo elástico y una alta flexibilidad que le permite realizar torsiones en la zona elástica.³⁷

A pesar de las diferencias en los valores numéricos asignados para las propiedades mecánicas, dependientes de las características de la propia muestra; es importante tener en cuenta que el grafeno actúa como refuerzo en los composites, produciéndose una transferencia de la carga aplicada sobre el polímero y hacia la estructura gráfenica; como demostraron Novoselov et al en su estudio de una monolámina depositada sobre PMMA mediante Raman.²⁵ Si bien, cuando se trata de las propiedades mecánicas de composites en masa (*bulk composites*) es necesario tener en cuenta las características del GRM empleado y otros factores como la dispersión de las láminas o su compatibilidad con la matriz, como veremos más adelante.

1.2.4. Reactividad química

Los materiales gráfenicos (prístino, fewlayers, GO, rGO, etc.) pueden reaccionar con una amplia variedad de sustancias. Típicamente, las reacciones de estas estructuras con otros reactivos se denominan procesos de funcionalización y van encaminados a mejorar la compatibilidad, integración o aplicaciones del grafeno mediante la modificación de sus propiedades ópticas, químicas, electrónicas y mecánicas.³⁸

La reactividad de los materiales gráfenicos depende de la estructura. Por una parte, la densidad electrónica que tiene a ambos lados de su plano es clave para su reactividad con otras moléculas.³⁹ Mientras que, por otro lado, los bordes o límites de grano determinan varias de sus propiedades; como ocurre en otros nanomateriales.

Debido a la red hexagonal, los bordes de las láminas de grafeno son de tipo zigzag o silla^{40,41,42}, como esquematiza la Figura 14. Estos bordes tienen una reactividad mucho mayor que el plano; siendo más reactivos los de tipo zigzag,⁴³ ya que son metaestables⁴⁰ y se transforman en anillos penta o heptagonal cuando se reconstruye la estructura gráfenica.

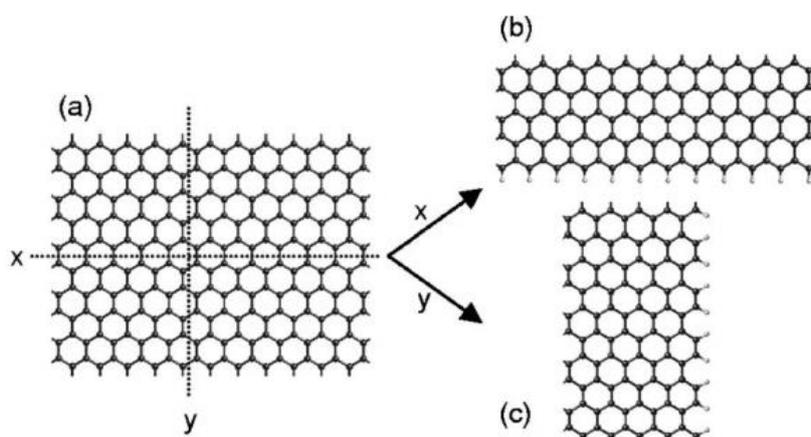


Figura 14. Tipos de bordes resultantes de un hipotético corte de las láminas de grafeno; a) tipo zigzag c) tipo silla.⁴²

Cuando se hace referencia a grafeno pristino o muy puro, debe tenerse en cuenta que su reactividad no es muy elevada; dado que presenta una estructura estable. A pesar de ello, se han descrito algunos procesos de funcionalización de grafeno preparado mediante crecimiento epitaxial, como el que se observa en Figura 15; donde la formación del enlace covalente carbono-carbono induce cambios en las propiedades de transporte y electrónicas, reduciendo la conductividad desde un comportamiento cuasi metálico a semiconductor.⁴⁴

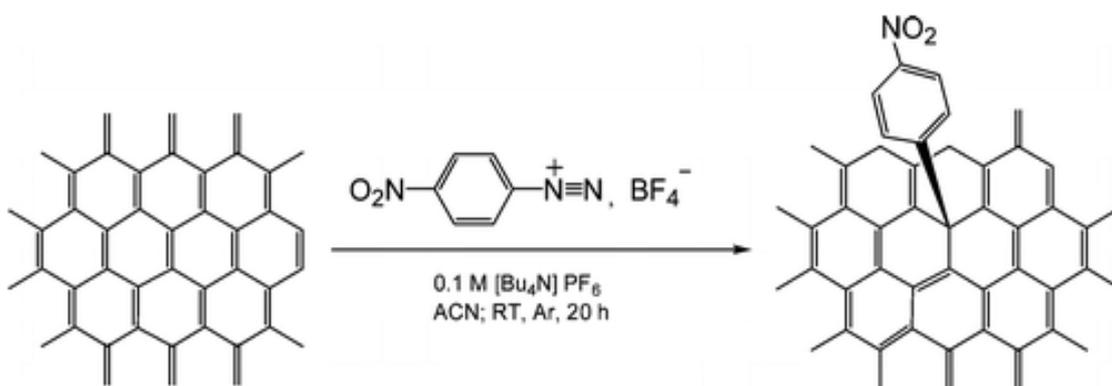


Figura 15. Adición de grupos nitrofenilo a la superficie de grafeno fewlayers epitaxial mediante.⁴⁴

La reactividad de otros derivados grafénicos, como el GO es mayor, dada la mayor cantidad de posiciones defectivas o grupos funcionales que poseen. De acuerdo con Ruof et al,⁴⁵ las reacciones que el GO experimenta, pueden clasificarse en dos tipos:

- i) Reducciones para eliminar los grupos oxígeno
- ii) Funcionalizaciones químicas para conferir al GO otras aplicaciones

Los tipos de reducción y funcionalización, grupos funcionales y otros aspectos se describen dentro del apartado 1.4.1.

También es notablemente superior la reactividad de compuestos de intercalación, conocidos como GICs; debido a las moléculas que presentan (ver apartado 1.4.1).

1.2.5. Otras propiedades

Además de estas tres propiedades descritas anteriormente, los materiales grafénicos presentan otras características, como su gran área superficial (límite teórico aprox. $2600 \text{ m}^2/\text{g}^{46}$), la elevada resistencia a la permeabilidad de gases, y la posibilidad de dispersión en diferentes polímeros y disolventes.

1.3. Clasificación y Nomenclatura

En 2013 se publicó un editorial en la revista Carbon,⁴⁷ en el que colaboran varios grupos de investigación y liderado por Bianco, que proporciona diferentes definiciones para los materiales grafénicos. Entre las ideas que propone, se puede destacar que es necesario tener en cuenta el tamaño lateral; además establece que el espesor que podría considerarse límite entre los materiales grafénicos y los grafiticos es aproximadamente de 10 capas. Ya que la estructura electrónica de los materiales de mayor espesor es indistinguible a la del grafito. En base a estas consideraciones, el artículo propone varios términos. A continuación se reproducen algunas de las definiciones de mayor interés para este trabajo:

- Lámina de grafeno (*monolayer*): Lámina de un átomo de espesor, de ordenación hexagonal donde los átomos de carbono que la componen muestran unos enlaces tipo sp^2 .
- Microlámina de grafeno: se adapta a la definición anterior, y se recomienda su uso para los casos en los que el tamaño lateral está entre 100nm y 100 μm .
- Grafeno bicapa/tricapa: materiales bidimensionales compuestos de 2 o 3 capas.

- Grafeno multicapa (*multilayer*): material compuesto por entre 2 y 10 capas de grafeno.
- Grafeno de pocas capas (*fewlayers*): material compuesto por entre 2 y 5 capas de grafeno.
- Nanopartículas o nanoláminas de grafito: materiales con ordenación grafitica que tienen una dimensión menor a 100 nm (puede ser el espesor o el tamaño lateral).
- Grafito exfoliado: Multicapa obtenido por una exfoliación parcial (térmica, mecánica o química), con una estructura 3D.
- Óxido de grafeno (GO): grafeno modificado químicamente mediante una oxidación masiva del plano; siendo un material de una sola capa con un contenido alto en oxígeno. La relación atómica C/O puede ser cercana a 2 (o hasta 3).
- Óxido de grafito: material en el cual las láminas han sido modificadas y funcionalizadas, incrementando el espacio entre ellas. Este material puede ser parcialmente deslaminado para obtener óxido de grafeno de pocas capas o totalmente hasta llegar a óxido de grafeno.
- Óxido de grafeno reducido (rGO): es el material obtenido tras aplicar procesos de reducción (pueden ser tratamientos térmicos, químicos, fotoquímicos, mediante microondas o microorganismos).
- Óxido de grafeno multicapa: se propone esta denominación en los materiales en los cuales se produce una reaglomeración de las láminas o una exfoliación completa; considerando un máximo de 10 láminas.
- Materiales grafénicos funcionalizados. Para este tipo de decoraciones o funcionalizaciones se propone incluir el tipo de molécula que. Por ejemplo: microlámina de óxido de grafeno reducido funcionalizada con óxido de titanio.

Un año después, apareció otra publicación en la que se propone un modelo para la clasificación según tres características del material:⁴⁸

- Número de capas
- Tamaño lateral medio
- Relación atómica C/O

Los autores han representado la Figura 16 para la escala nano, pero puede ser extrapolado a escala micro. Además esta publicación enumera las técnicas analíticas para determinar estas características. Se proponen técnicas microscópicas como AFM y TEM para determinar el tamaño lateral y espesor. También se puede emplear Raman y medidas de absorbancia óptica para determinar el número de láminas; y microscopía SEM para el tamaño lateral. La determinación de la relación atómica C/O se puede llevar a cabo mediante XPS y análisis elemental ICP-MS.⁴⁸

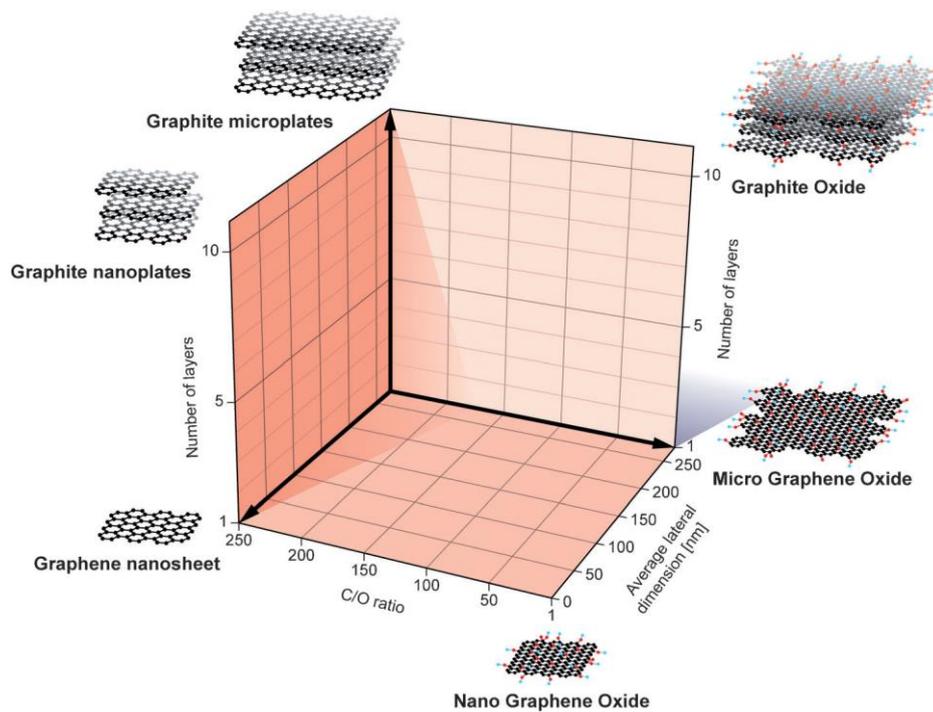


Figura 16. Esquema propuesto para la clasificación de materiales de acuerdo a las tres propiedades citadas (tamaño lateral, espesor y contenido en oxígeno). En los bordes se representan los materiales tipo.⁴⁸

En esencia, ambas publicaciones están de acuerdo en las consideraciones y la clasificación. En líneas generales, se distinguen materiales de espesores inferiores a las 10 láminas entre bicapa/tricapa y multicapa (2-10); contemplando también el caso de entre 2-5 capas (grafeno de pocas capas). A partir de ahí y hasta los 100 nm de espesor, se trata de nanopartículas de grafito. Además de esto, se contempla las denominaciones de óxido de grafito y grafeno, y la especificación de los grupos funcionales que puedan contener.

Estas indicaciones son necesarias para denominar correctamente los materiales empleados, y a lo largo del trabajo, se han tenido en cuenta estas pautas, siguiendo esta nomenclatura.

1.4. Métodos de obtención

Debe tenerse en cuenta el método de obtención del material grafénico con respecto a la aplicación y funcionalidad que de él se espera obtener. La calidad, escalabilidad y el coste de obtención son factores muy importantes en un método de preparación.⁷

La clasificación de los procedimientos de obtención puede realizarse atendiendo a varios factores; pero a grandes rasgos, puede decirse que existen dos vías principales para la obtención de grafeno, que son:

- la exfoliación del grafito o sus derivados ("top-down"), basado en un material de partida de escala macro hasta llegar a la escala nano o subnanométrica en el eje Z.
- la síntesis química o auto-ensamblado (denominada "bottom-up" en inglés). Parte de una estructura molecular nanométrica, promoviendo su unión con otras, y por tanto el crecimiento de grafeno.

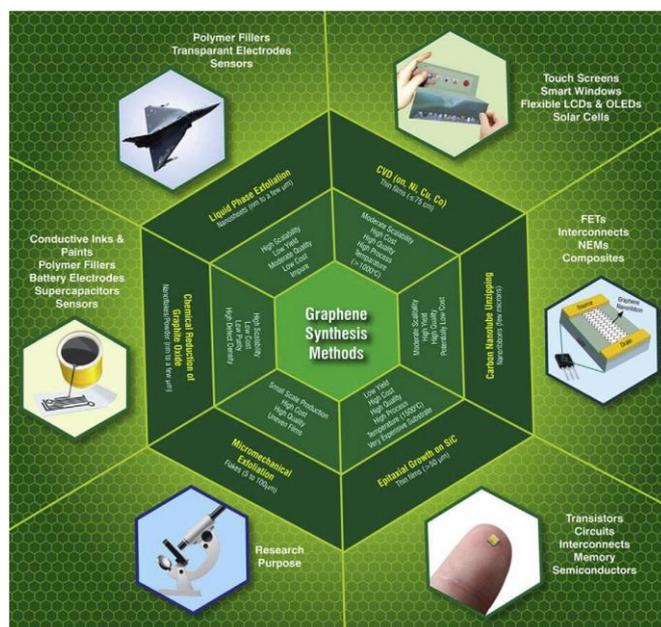


Figura 17. Métodos de preparación de materiales grafénicos relacionados con las ventajas e inconvenientes y sus potenciales aplicaciones.⁴⁹

Dentro de cada tipo, existen varias metodologías que se diferencian entre sí, ya que es posible cambiar los materiales de partida, sustratos, reactivos químicos, condiciones de reacción, entre otros parámetros. A raíz del aislamiento y caracterización del material; y dada la atención recibida por sus potenciales aplicaciones, se han propuesto multitud de modificaciones de los procesos para mejorar tanto la cantidad y la reproducibilidad, como la calidad del grafeno obtenido (Figura 17).

1.4.1. Métodos de obtención por exfoliación de grafito o “top-down”:

Estos métodos se consisten en la exfoliación de grafito o de sus derivados para preparar materiales grafénicos. Son los métodos conocidos como “top-down”, ya que parte de una estructura de tamaño mayor (macro) y van reduciendo el espesor del material hasta alcanzar la escala nano o subnanométrica.

Existen varios métodos de exfoliación, y hay diversas modificaciones dentro de cada uno de ellos.

Antes de realizar una descripción de los mismos, es importante destacar que no sólo el método de obtención es un factor clave con respecto a las propiedades finales, sino que también los materiales de partida juegan un papel fundamental. El precursor más común es el grafito, pudiendo preparar o encontrar en el mercado diversos tipos, pero además pueden emplearse carbones no grafiticos y nanocarbones. La elección del precursor, teniendo en cuenta el método de obtención que se va a emplear, es de vital importancia.

El grafito es un material en el que las láminas de grafeno están superpuestas unas sobre otras, enlazadas mediante interacciones débiles de Van der Waals. Esta característica convierte al grafito en un candidato ideal para la preparación de grafeno empleando métodos *top-down*, mediante la ruptura de dichos enlaces y permitiendo que las láminas permanezcan sueltas. Aunque el grafito posee dos formas alotrópicas, solo la forma hexagonal (ABAB) es termodinámicamente estable; mientras que la romboédrica, con una secuencia de láminas ABCABC, no lo es (Figura 18).

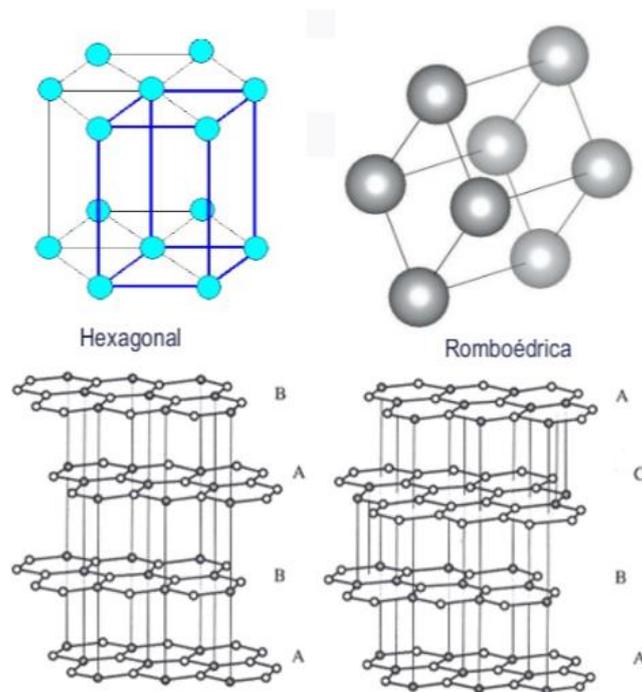


Figura 18. Representación de las formas alotrópicas del grafito.

El grafito puede ser de origen natural o sintético. El sintético se prepara sometiendo a materiales no gráfiticos a elevadas temperaturas (normalmente superiores a 2.000°C) en atmósfera inerte o vacío, para lograr la grafitización del carbón. Además es posible mejorar la calidad de la estructura si estos procesos se llevan a cabo a altas presiones (más de 100 MPa); algo fundamental para posteriormente obtener grafeno de buena calidad. Uno de los aspectos claves en lo referente a estos materiales de partida es el tamaño lateral del cristal, ya que cuanto mayor sea éste, se podrá obtener grafeno de mayor dimensión, y por lo tanto, una mayor relación de aspecto.

Materiales no gráfiticos como alquitrán o hulla pueden ser grafitizados cuando se someten a atmósfera inerte y se calientan por encima de los 3.000°C . Si la temperatura es menor (1.000°C) se transforman en coque, que presenta una estructura gráfitica que también lo convierte en candidato para la preparación de grafeno. Las diferencias entre el coque y el grafito hacen que los métodos de preparación de grafeno a partir de los mismos, sean diferentes. Así, por ejemplo, es necesario mayor cantidad de reactivos (por ejemplo, cuando se aplica un método de OER, Oxidación-Exfoliación-Reducción), obteniéndose rendimientos similares. Sin embargo, la cantidad

de defectos es mayor en comparación con un grafeno preparado bajo similares condiciones de trabajo, pero partiendo de grafito.^{50,51}

Otro tipo de material de partida para la preparación de grafeno son los nanocarbones, como las nanofibras o nanotubos. Hay varios métodos para lograr que las nanofibras pierdan su estructura enrollada y formen una lámina, como la oxidación (ej. Método de Hummers) y posterior reducción. También es posible intercalar moléculas como la melamina mediante procesos de molido en presencia de disolventes como el THF o DMF.

Cuando se emplean CNTs como materiales de partida también es posible aplicar métodos de oxidación-reducción, procedimientos de intercalación de átomos o moléculas.⁵² Se proponen también métodos que dan lugar al "corte longitudinal" a lo largo del nanotubo por nanopartículas metálicas con efecto catalítico.⁵³ Otros autores han descrito la apertura de los CNTs aplicando corriente eléctrica,⁵⁴ como se observa en la Figura 19b.

Los grafenos obtenidos por la apertura de los CNTs y otras nanofibras se denominan *nanoribbons* (*nanocintas en castellano*), ya que son estrechos y alargados. Estos materiales suelen presentar un alto contenido en defectos (sobre todo en los bordes o límites de grano).

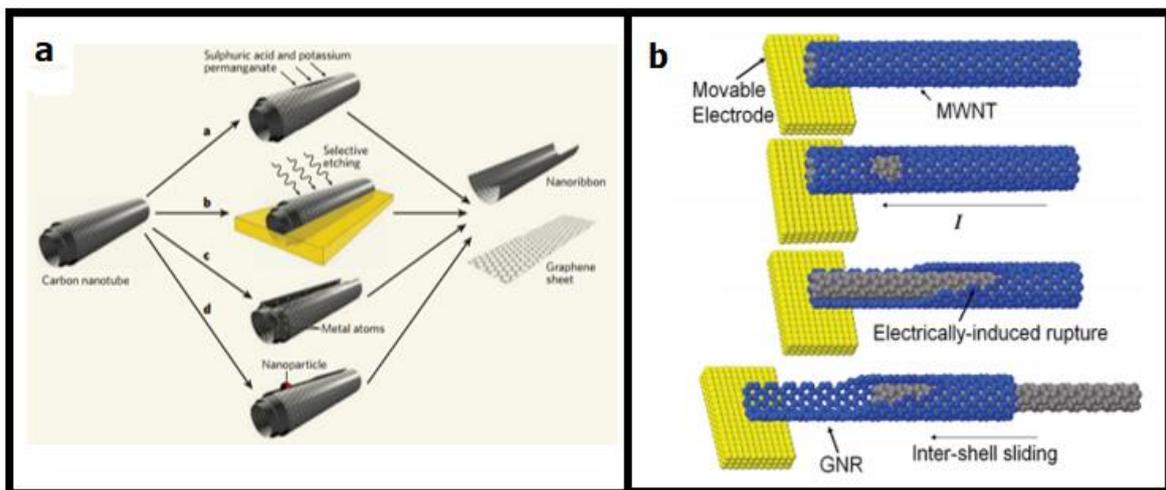


Figura 19. Métodos de obtención de grafeno partiendo de CNTs. a) mediante tratamiento en medio oxidante; etching selectivo en plasma de argón; por inserción de metales alcalinos entre los cilindros concéntricos de los nanotubos; empleo de nanopartículas catalíticas que "cortan" longitudinalmente los nanotubos⁵³ y b) apertura mediante la aplicación de corriente eléctrica.⁵⁴

Es evidente que el material de partida presenta una gran influencia, no sólo en el resultado final, sino que también condiciona los procesos de preparación. Por ejemplo, la preparación de grafeno partiendo de un grafito de tamaño lateral reducido, no permitirá obtener un material grafénico de tamaño lateral grande. Si se emplea un carbón no grafitico, es de esperar que el material grafénico obtenido presente un alto contenido en defectos; a no ser que se realice una posterior grafitización de la estructura.

Además de los posibles materiales de partida, el método de preparación elegido también presenta una gran influencia en el resultado. Por ejemplo, los métodos en los que se emplea molienda con bolas dan lugar a una disminución significativa del tamaño lateral de grano; mucho mayor que la que producen los métodos de OER. Por tanto, se debe tener muy en cuenta las características que cada método presenta para obtener un material que se ajuste a las necesidades. A continuación se describen los diferentes métodos, sus características y limitaciones:

Exfoliación mecánica o "Scotch tape":

El método de "Scotch tape" es el método que Geim y Novoselov pusieron en práctica para obtener una lámina de grafeno en 2004.⁵⁵ Tal y como ellos explican, los flakes de grafito altamente orientado (HOPG) se someten a exfoliación empleando cinta adhesiva. Posteriormente someten al material a una limpieza por ultrasonidos para descartar los granos de mayor espesor; manteniendo los que presentan menos de 10 nm adheridos al sustrato de SiO₂. Mediante técnicas microscópicas, tanto ópticas como electrónicas, seleccionan las partículas que están compuestas por una sola lámina. Como ellos mismos definen, este método permite obtener láminas del espesor de un solo átomo de hasta 10 µm de tamaño lateral; llegando a medir hasta 100 µm cuando es espesor es de aproximadamente 3 capas.

La calidad del grafeno obtenido mediante este método es muy alta, ya que el número de defectos es muy bajo y no se induce su creación. Es posible obtener una sola lámina (o muy pocas), y además el tamaño lateral de las partículas se encuentra en la escala micrométrica.

Sin embargo, el gran inconveniente de esta técnica es la escasísima producción (por el bajo rendimiento) y su elevado coste económico. Este

método no se ha desarrollado a mayor escala, y por ello; los materiales obtenidos de esta forma se preparan para investigación y caracterización de las propiedades del grafeno (a escala laboratorio).

Exfoliación mecánica por molido con alta cizalla o mediante agentes intercalantes

Estas metodologías se basan en la ruptura de las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidos las láminas de grafeno dentro del grafito mediante la intercalación de moléculas o por un impacto, que les confiera la energía necesaria para conseguir la exfoliación de las capas. Las reacciones suelen llevarse a cabo en molinos, que suelen ser de tipo planetario o vibratorio.

Siguiendo esta idea, se han propuesto multitud de procedimientos y modificaciones, tanto en los materiales de partida, como en las condiciones y reactivos empleados. Se puede diferenciar entre:

- Exfoliación en medio sólido (*dry ball milling*)
- Exfoliación en presencia de disolventes (*wet ball milling*)

En cualquier caso, es importante el estudio de la cinética de los impactos para lograr la deslaminación de la estructura gráfica, evitando la ruptura de los planos de grafito. En estos procedimientos es necesario ajustar factores como el tamaño de las bolas, su velocidad y el material de su composición, que suelen ser óxidos de circonio o ytrio.⁵⁶ Como agentes intercalantes suele ser común el empleo de hielo seco, trióxido de azufre, melamina^{57,58} y poliestireno.⁵⁹ Además, la atmósfera dentro de la cámara de reacción o la presencia de un disolvente tienen un papel clave en el resultado.⁶⁰

Generalmente, este tipo de procesos dan como resultado un material gráfico de tamaño lateral menor a $1\mu\text{m}$.⁵⁹ Suele existir en ellos una notable heterogeneidad en el grado de exfoliación; por lo que generalmente se someten a etapas de centrifugación para separar granos de diferente espesor. Otro de los aspectos comunes en estos procesos es que, simultáneamente a la exfoliación, se produzca la funcionalización del grafito/grafeno.

Por ejemplo, la exfoliación en presencia de hielo seco (Figura 20) produce enlaces covalentes tipo carboxilo en los bordes de los planos. La repulsión

entre los grupos ayuda a la separación de láminas y a que exista buena compatibilidad con medios polares.⁵⁹

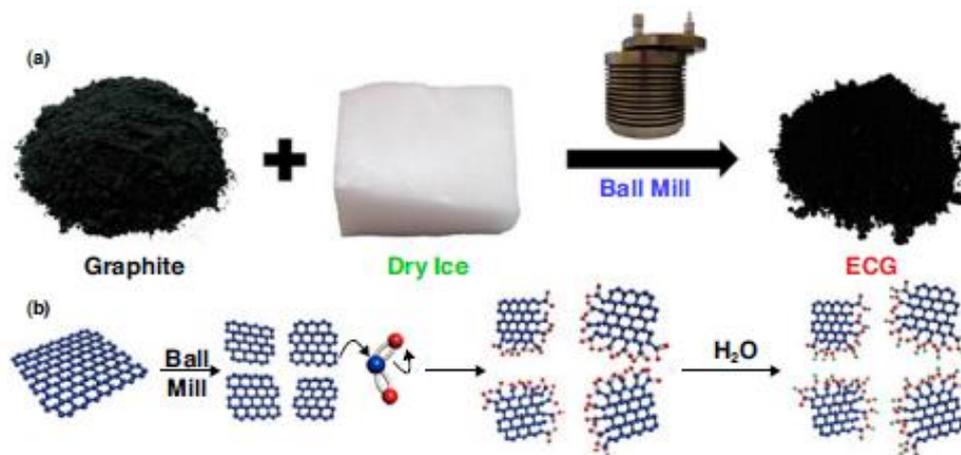


Figura 20. Esquema del proceso de molienda con hielo seco y la funcionalización de los bordes (enlaces tipo carboxi).⁵⁹

La funcionalización o dopado con átomos de nitrógeno puede realizarse empleando varios métodos; por ejemplo, realizando el proceso de molienda en presencia de nitrógeno o melamina; de amoníaco en fase gas o de urea, que presenta la ventaja de la sencilla eliminación del exceso, dada su solubilidad en agua,⁶¹ además de ser una alternativa de menor coste. Estos ejemplos demuestran que este tipo de métodos ofrece la posibilidad de realizar una funcionalización directa, siempre que las moléculas de interés realicen una intercalación entre las láminas de grafito.

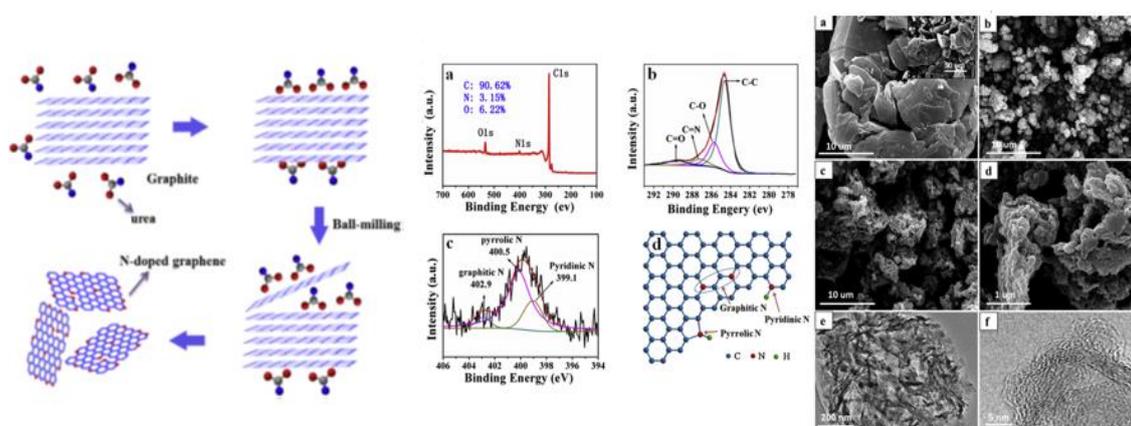


Figura 21. Esquema de preparación y caracterización de grafeno obtenido mediante molienda con bolas en presencia de urea. Todas las micrográficas corresponden al producto final, excepto la a, que es el grafito de partida.⁶¹

Los materiales que se obtienen mediante estos métodos pueden presentar (y suelen hacerlo) otros grupos funcionales a menudo menos deseados, y en otras ocasiones buscados, como las que se observan en la Figura 21, donde aparecen deformaciones de la estructura gráfitica o sustitución de posiciones de carbono por nitrógeno. Aunque, cabe la posibilidad de que estos grupos funcionales sean útiles según la finalidad del material. Por ejemplo, se han probado como material para el electrodo de supercapacitadores.

Las imágenes de microscopía electrónica que aparecen en la Figura 21 muestran un material gráfitico compuesto por varias capas, siendo lo más habitual la obtención de una alta polidispersión en cuanto al espesor. Además puede observarse en la imagen Figura 21f una amorfización de la estructura gráfitica, probablemente debida a los impactos. Estas características deben tenerse en cuenta cuando se trabaja con materiales gráfiticos obtenidos mediante estos métodos de preparación.

Los métodos de exfoliación por molienda requieren largos tiempos y generalmente se considera que se obtiene un rendimiento bajo tras la purificación del producto obtenido del molido para lograr un material de pocas capas.

Exfoliación en fase líquida (LPE, Liquid Phase Exfoliation)

Un método alternativo para la exfoliación mecánica, tanto manual por el método de *Scotch tape*, como los métodos de molienda, es la exfoliación en medio líquido.

El fundamento en que se basa es el mismo que en los casos anteriores: la introducción de repulsiones entre las láminas de la estructura gráfitica para lograr la deslaminación. A diferencia de los procedimientos de molienda, no se emplean bolas, con lo que no suceden impactos y se evita en cierto grado la pérdida de la estructura gráfitica. Estos procedimientos se llevan a cabo en presencia de disolventes y otras moléculas, como por ejemplo surfactantes, aplicando energía (típicamente ultrasonidos o fuerzas de alta cizalla).

Desde la publicación en 2004 por parte de Geim y Novoselov, muchos grupos de investigación han trabajado en modificaciones de este tipo de métodos, destacando el trabajo realizado por Coleman et al.⁶² Los mecanismos de exfoliación propuestos se recogen en la Figura 22.

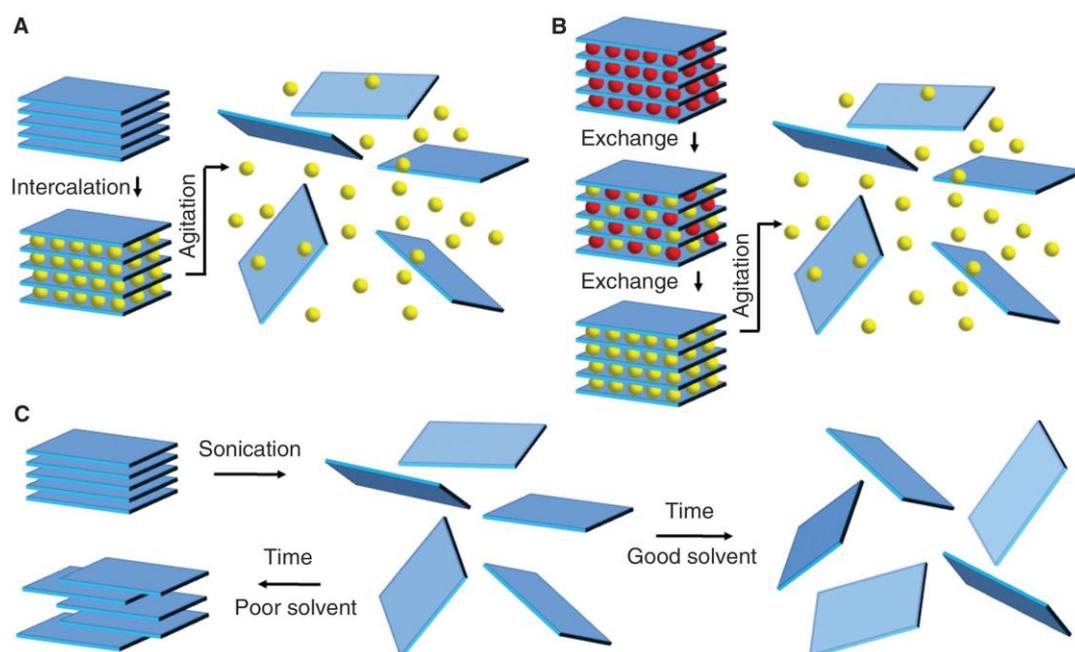


Figura 22. Descripción mediante esquemas de procesos de exfoliación en medio líquido mediante intercalación de iones (A y B) o aplicación de ultrasonidos (C).⁶²

En la Figura 22a, se inicia con la intercalación de los iones (representados en amarillo), provocando un debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals entre las láminas. Posteriormente es necesaria una etapa de agitación (mediante ultrasonidos o cizalla) para lograr la separación. También es posible aplicar un cambio brusco de temperatura (choque térmico) que ayude a la exfoliación. En la Figura 22b, se muestra un intercambio iónico, propio de materiales de partida en los cuales hay iones entre las láminas de la estructura; seguido de un proceso de agitación. Y en la Figura 22c no se trata de una intercalación; sino que mediante la sonicación del grafito en un disolvente de tensión superficial apropiada, se logra la exfoliación de las láminas y además se estabiliza la suspensión.⁶²

Algunas de las metodologías consisten en el empleo de mezcladores de alta cizalla, con un agitador diseñado específicamente para la exfoliación y molienda de micro y nanomateriales; con una cavidad en su interior. Cuando rotan, actúan como una bomba, introduciendo la mezcla en el hueco. La fuerza centrífuga empuja la mezcla hacia el exterior del rotor, atravesando los pequeños orificios de salida a muy alta velocidad.⁶²

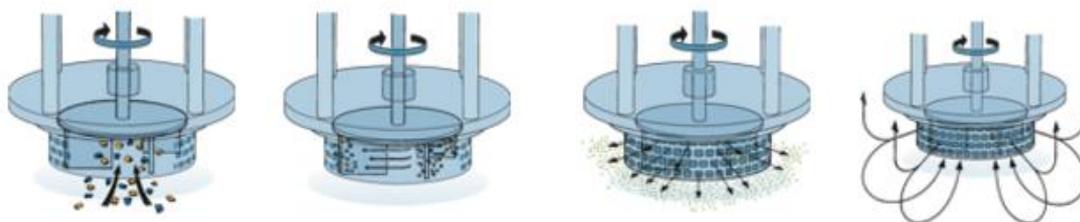


Figura 23. Esquema del rotor y del proceso de agitación.

Otra opción es someter a la mezcla a ultrasonidos o con otras geometrías en el rotor. De cualquier forma, hay varios parámetros que deben ser optimizados, como por ejemplo:⁶²

- Tiempo de mezcla; es decir, de aplicación de agitación.
- Velocidad de agitación o potencia de los ultrasonidos.
- Volumen de la mezcla.
- Diámetro del rotor/instrumento.
- Concentración de grafito y el resto de moléculas/disolventes empleados.

Además se puede variar la posición del rotor, el tamaño de la cavidad, el disolvente o mezclas de disolvente, y por supuesto el grafito (o material carbonoso) de partida. Tanto el medio de la suspensión como los aditivos que se añaden pueden ser muy diversos y son de gran importancia; ya que como se ha comentado, un disolvente que no tenga una tensión superficial adecuada provocará una reaglomeración del material. Para comprender qué medios son adecuados para llevar a cabo este proceso de exfoliación, se debe recurrir a la teoría de superficies.

Los procesos de exfoliación por ultrasonidos están gobernados por las fuerzas hidrodinámicas de cizalla, asociadas con la cavitación. Una vez exfoliadas las láminas, las fuerzas de interacción grafito-disolvente deben compensar las fuerzas de Van der Waals entre las láminas. Los parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen, junto a simulaciones de las energías relacionadas con el grafito y su exfoliación en láminas, han permitido establecer que algunos de los mejores disolventes para lograr la estabilidad en una suspensión y evitar la reaglomeración son: NMP, DMSO, DMF y gamma-butirolactona (GBL).⁶³ Pero además de estos, que en ocasiones pueden ser descartados por

motivos tóxicos o por su elevado coste, también se han empleado otros medios, como:

- Polímeros: plurónico, nanocristales de celulosa, poli-vinilpirrolidona (PVP)
- Surfactantes: dodecilmencenosulfonato de sodio (SDBS en agua), colato de sodio (SC), desoxicolato de sodio (SDC)
- Disolventes: benzoato de bencilo, N,N-Dimetilacetamida (DMA), dimetilol etilenurea (DMEU), acetona, cloroformo, isopropanol, agua, etanol, ácido clorosulfónico, derivados pirénicos, ...

El uso de soluciones acuosas con surfactantes es una de las opciones más utilizadas; empleando tanto iónicos como no iónicos. De la revisión bibliográfica se puede obtener información sobre los surfactantes que consiguen una suspensión estable de grafeno de mayor concentración, como recoge la Figura 24. Se observa una concentración significativamente superior cuando se trabaja con poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(ethilenglicol, comercialmente Pluronic-123) y monooleato de polioxietilensorbitano, conocido como Tween 80; ambos surfactantes no iónicos.

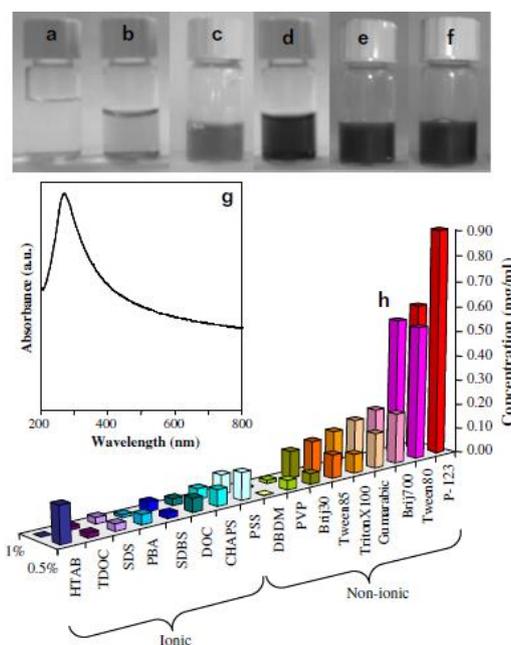


Figura 24. Concentración de grafeno medida mediante absorción UV-VIS de suspensiones acuosas con varios surfactantes (al 0.5% y 1% en peso).⁶⁴

Moléculas con partes aromáticas, como la polivinilpirrolidona (PVP) también han mostrado alta eficiencia en los procesos de exfoliación, consiguiendo evitar la reaglomeración de las láminas,⁶⁵ además de lograr aumentar la compatibilidad con éstas con polímeros.

Algunas sales orgánicas como tartratos (de sodio o mixto de sodio y potasio) o citratos se han empleado junto con disolventes orgánicos, observando un aumento de la concentración de grafeno exfoliado. En la Figura 25 se compara el empleo de una mezcla de diferentes disolventes junto con citrato de sodio, siendo el DMSO el que logra mayor concentración de grafeno en suspensión.⁶⁶

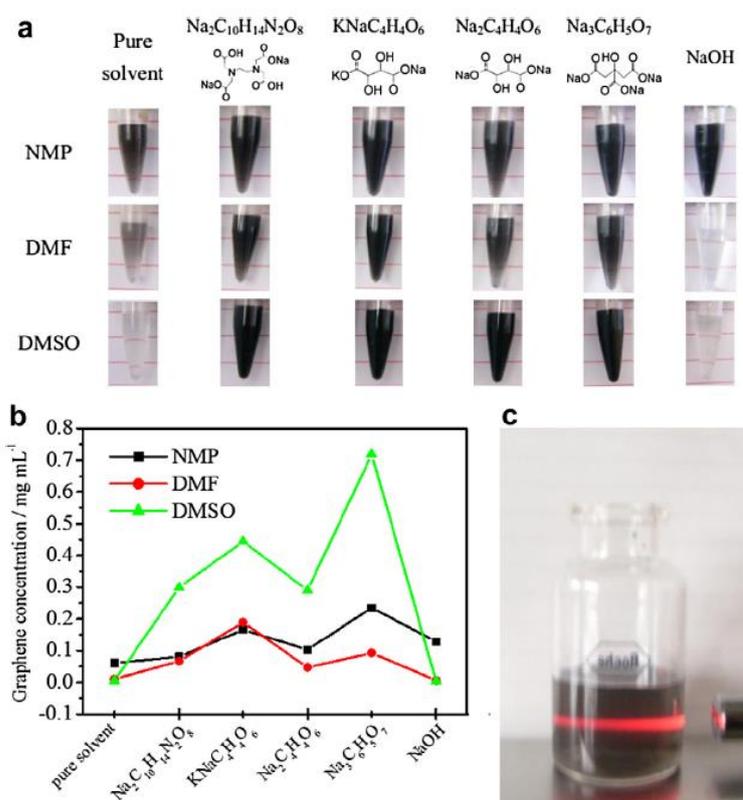


Figura 25. a) dispersiones de grafeno en varios medios; b) concentración de grafeno en cada medio, y c) efecto Tyndall de una dilución de grafeno en DMSO al ser atravesada por un haz de láser.⁶⁶

Estos son solo algunos de los ejemplos de materiales y medios empleados para intentar optimizar la exfoliación y estabilización de las láminas de grafeno. Actualmente existen un gran número de modificaciones de las condiciones y reactivos como grupos de investigación trabajando en este área. Lo que es común en cualquiera de estos procesos son las posteriores etapas de purificación o separación de fases obtenidas; ya que los procesos

no son perfectamente homogéneos; presentando elevada polidispersión tanto en el tamaño lateral como en el espesor. Por tanto, es necesario separar los platelets que presentan mayor grado de exfoliación de los que conservan un mayor número de capas. Esto suele llevarse a cabo mediante centrifugación, por decantación y/o filtración.

Para conseguir un material compuesto por un bajo número de capas de grafeno es necesario aplicar varias etapas de centrifugación, obteniendo la parte del sobrenadante. Esto implica que los rendimientos obtenidos sean bajos; lo cual es una clara desventaja de la técnica, aunque se logra elevado porcentaje de monocapa, como han publicado Coleman et al.⁶² La otra característica a destacar es el bajo tamaño lateral de las partículas. En un proceso teórico, las fuerzas aplicadas sólo producirían la deslaminación del material; pero la realidad es que también producen rupturas en el tamaño lateral de los planos.

En resumen, la exfoliación en fase líquida es un método que puede llevarse a cabo evitando el uso de reactivos tóxicos, pudiendo ser más económico que otros. Como desventajas, el bajo rendimiento y tamaño lateral.

Métodos basados en oxidación y reducción del grafito

Este tipo de métodos se basan en varias etapas sucesivas: oxidación del grafito de partida, exfoliación de las láminas y reducción de los grupos oxígeno. Si bien es cierto que, si se pretende obtener óxido de grafeno, sólo es necesario llevar a cabo las dos primeras.

Oxidación de grafito

Los métodos para lograr la oxidación del grafito son conocidos desde los años 50, e incluso algunos del siglo XIX. Los conocidos como método de Hummers,⁶⁷ Staudenmaier,⁶⁸ Brodie⁶⁹ y Hofmann⁷⁰ presentan variaciones entre ellos, pero en todos se emplean oxidantes fuertes en medios ácidos, aunque los resultados obtenidos presentan notables diferencias (Figura 26).^{45,71,72}

Los trabajos de investigación desarrollados por estos autores han sido ampliamente revisados desde que en 2004 comenzara a crecer el interés por el grafeno y su preparación.

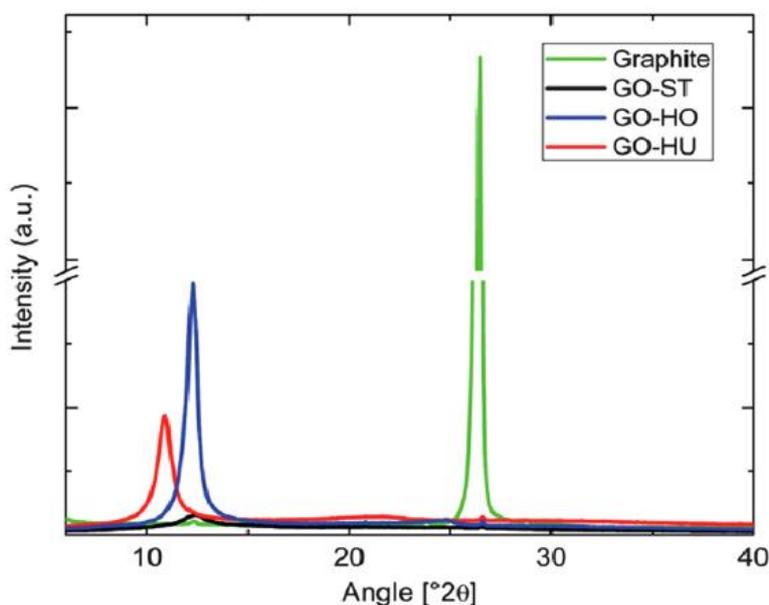


Figura 26. Difractograma de rayos X de tres GO preparados por los métodos de Hummers, Staudenmaier y Hofmann, en comparación con el grafito de partida.⁷¹

Uno de los métodos más empleados actualmente es el de Hummers y Offeman, que consiste en la mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). La reacción entre el permanganato y el sulfúrico produce óxido de manganeso (VII) que es el agente oxidante, ver Figura 27. Este óxido reacciona de manera violenta con especies orgánicas y es explosivo por encima de 55°C . Por este motivo, las reacciones se suelen llevar a cabo con refrigeración.

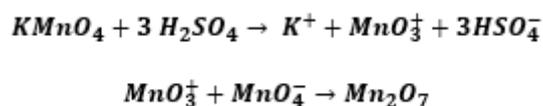


Figura 27. Reacción de permanganato de potasio con ácido sulfúrico para obtener óxido de manganeso (VII).

Existen muchas variantes de esta metodología, ya que se han dedicado muchos esfuerzos a su optimización y escalado. Modificaciones de las cantidades y concentraciones de los reactivos, y de los tiempos de reacción por ejemplo, tienen repercusión sobre el grado de oxidación del grafito, y por tanto sobre sus propiedades. Otro factor a tener en cuenta es el grafito empleado.^{73,74,75}

- Exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno

La segunda etapa del proceso es la exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno. Teniendo en cuenta la hidrofiliicidad del óxido de grafito, suele ser habitual emplear agua como disolvente durante los procesos de exfoliación, que normalmente se producen por sonicación; aunque también pueden emplearse otros disolventes.

Las moléculas de agua u otro disolvente se intercalan entre las capas y aumentan la distancia entre ellas, pasando de 6 Å, típica distancia en el óxido de grafito,⁴⁵ a 12 Å cuando aumenta la humedad.^{76,77}

Las suspensiones acuosas de óxido de grafeno tienen un carácter ácido, con un pH entre 0 y 4, ya que en su superficie poseen grupos ácidos (-COOH, -OH).⁷⁸

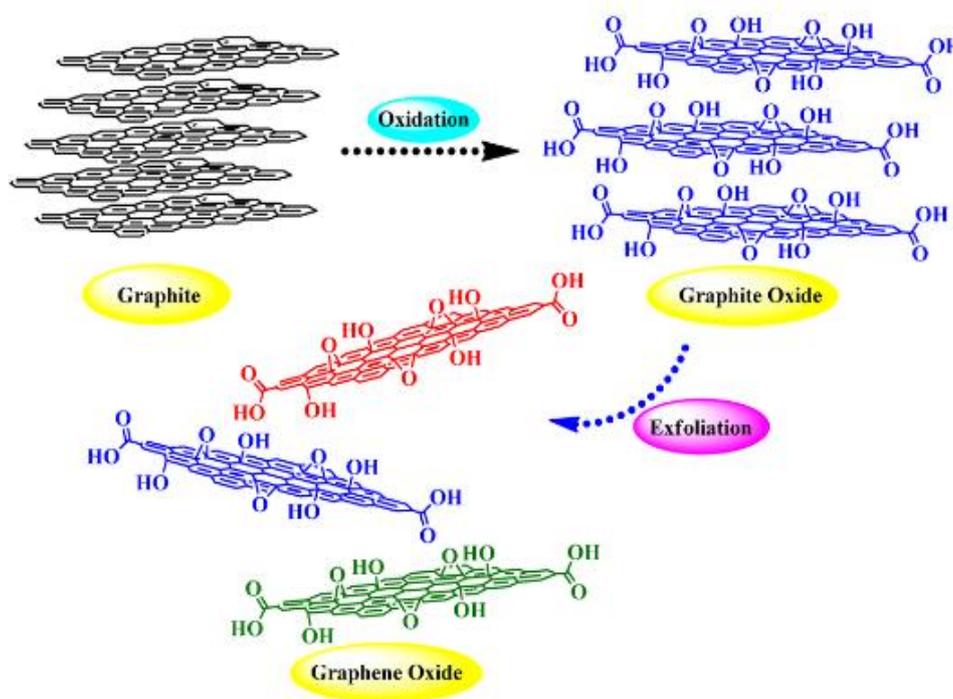


Figura 28. Esquema del proceso de oxidación del grafito y su exfoliación para dar óxido de grafeno.⁷⁸

Se han propuesto diferentes modelos y representaciones para comprender la estructura del material; algunos incluyen grupos epoxi distribuidos al azar (Hoffman), otros también contemplan la aparición de hidroxilos (Ruess), o carbonilo (Scholz y Boehm).

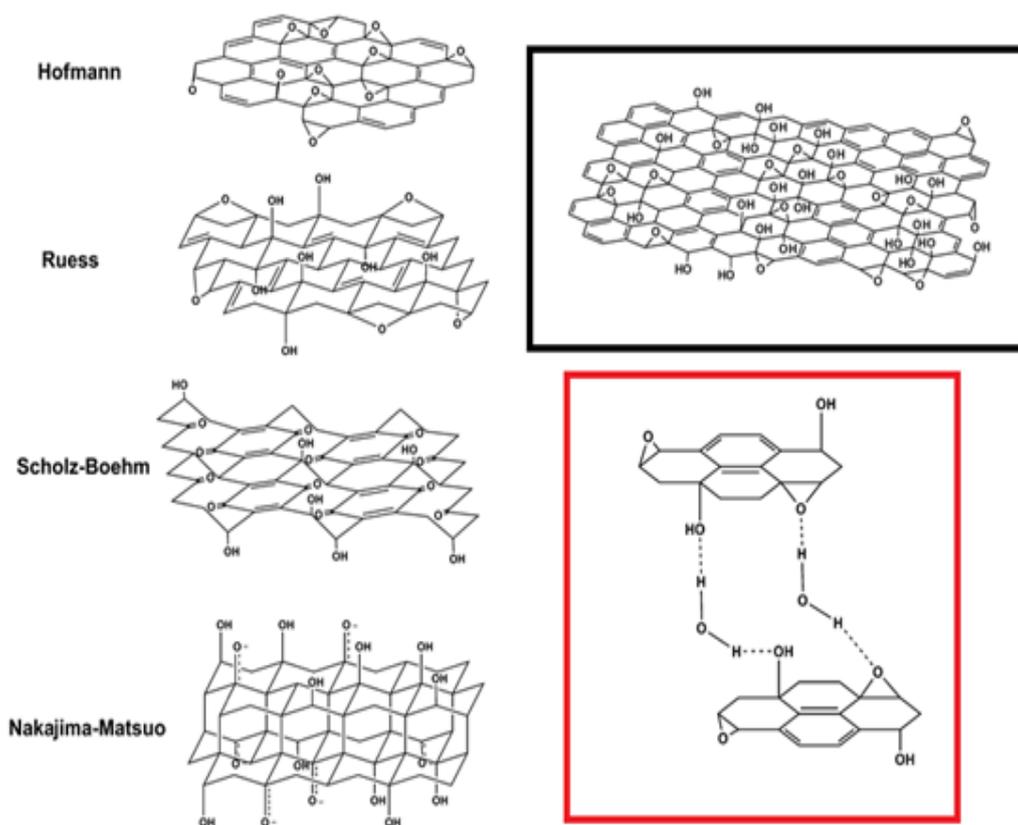


Figura 29. Representación de varios modelos propuestos para el GO; mostrando en el recuadro negro la más aceptada en la actualidad y en el rojo las interacciones con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno.⁴⁵

El modelo con mayor aceptación actualmente es aquel que incluye grupos hidroxilo, epoxi y carboxilo distribuidos al azar, de manera no estequiométrica, en el interior de las láminas; y grupos carbonilo y carboxilo en el borde de los planos.⁴⁵

Hay que destacar que no se habla de “un óxido de grafeno”, sino que existen varios según el material de partida y los métodos de oxidación empleados, que afectan tanto a la estructura como a sus propiedades.⁷⁹

Este tipo de materiales presenta aplicaciones en diversas áreas, como la preparación de composites, membranas, recubrimientos. Por ejemplo, las membranas de óxido de grafeno son impermeables a gases y líquidos, con excepción del agua. Por ello, se están empleando en la descontaminación de aguas, la eliminación de gases⁸⁰ y para atrapar elementos contaminantes⁸¹ y radioactivos.⁸²

Además se debe tener en cuenta que los grupos oxo de la superficie actúan como punto de anclaje para enlazarse con otras moléculas en reacciones de funcionalización; como se comenta más adelante. Por tanto, aunque el óxido de grafeno se presenta aquí como un producto intermedio, es un material de interés con amplias aplicaciones; habiéndose empleado en esta memoria como carga para la preparación de composites termoplásticos.

- Reducción del óxido de grafeno

El siguiente paso es la reducción del óxido de grafeno, y existen un gran número de alternativas para hacerlo. Entre las más empleadas destacan:

o Tratamientos térmicos

Se pueden encontrar en la bibliografía una descripción de diferentes tratamientos y opciones.^{71,83} La reducción mediante estos medios suele ir acompañada de una notable exfoliación.

Esto se debe a que los grupos oxígeno, al descomponer por las altas temperaturas (lo más habitual es entre 800 y 1800°C) producen gases (H₂O, CO₂ o CO) que al salir de entre las láminas, producen alta presión y separan las capas. La reducción se lleva a cabo en atmósferas inertes (Ar, N₂) o de alto vacío, para evitar la oxidación parcial o total del material grafénico. Es común que se realicen en hornos de alta temperatura, pero también hay descritos procedimientos en los que se emplean microondas,^{84,85} descargas eléctricas o plasma.⁷¹

El motivo por el cual son necesarias temperaturas tan elevadas es que algunos grupos que contienen oxígeno, sobre todo los grupos epoxi, presentan alta estabilidad. Los hidroxilos suelen descomponer a temperaturas menores; pero cabe la posibilidad de que dos grupos epoxi e hidroxilo cercanos reaccionen para dar carbonilos o éteres; de estabilidad mayor. Estudios comparativos sobre el mismo material de partida demuestran que a mayor temperatura aplicada durante el proceso de reducción, mayor conductividad eléctrica presenta la lámina (Figura 30); debido a la eliminación de las posiciones enlazadas con grupos oxígeno.⁸⁶

Hay descritos procedimientos que plantean un calentamiento rápido y brusco, mientras que otros autores emplean rampas para evitar choques rápidos, ya

que la presión de los gases generados es menor. Con este método se reduce la cantidad de defectos generados en la lámina.⁸⁷

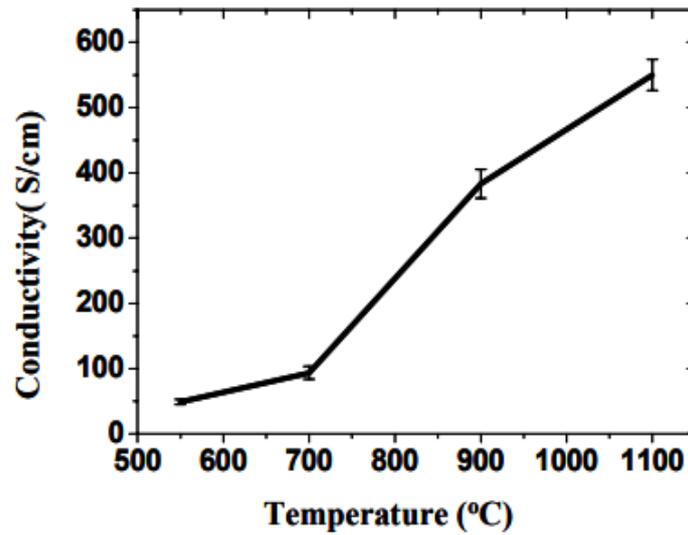


Figura 30. Gráfico que representa la conductividad eléctrica medida en las láminas de rGO sometidas a diferentes temperaturas.⁸⁶

Para restaurar la estructura gráfica existen estrategias como trabajar a muy altas temperaturas (generalmente superiores a los 2000°C)¹⁹ y/o en atmósferas ricas en gases dadores de carbono, para recuperar las posiciones que faltan.

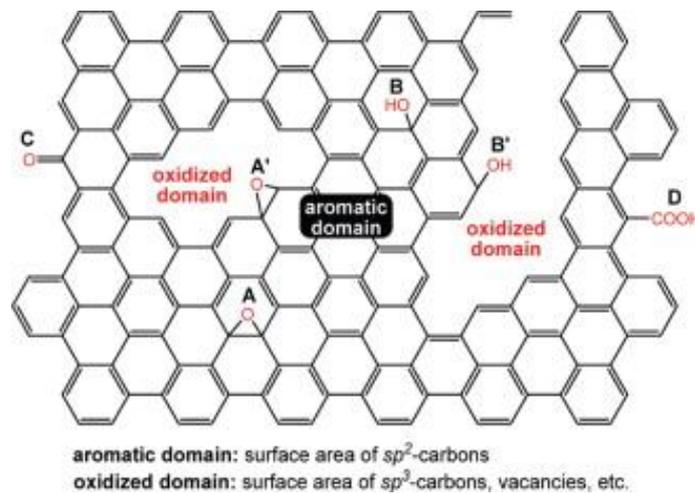


Figura 31. Representación del óxido de grafeno reducido, donde se observan regiones aromáticas (de enlaces sp^2) y regiones oxidadas, de enlaces sp^3 (de diferentes tipos) o vacantes.⁸⁷

Sin embargo, los tratamientos térmicos también pueden producir un aumento del espesor del rGO cuando se realizan por encima de 800°C.¹⁹

Los mecanismos que suceden para lograr la reducción dependen de las condiciones en las que se trabaja; incluyendo la formación de radicales libres, como muestra la Figura 32.

Las principales ventajas de este tipo de reducciones es que no es necesario emplear otros reactivos químicos y que suelen ser rápidas.

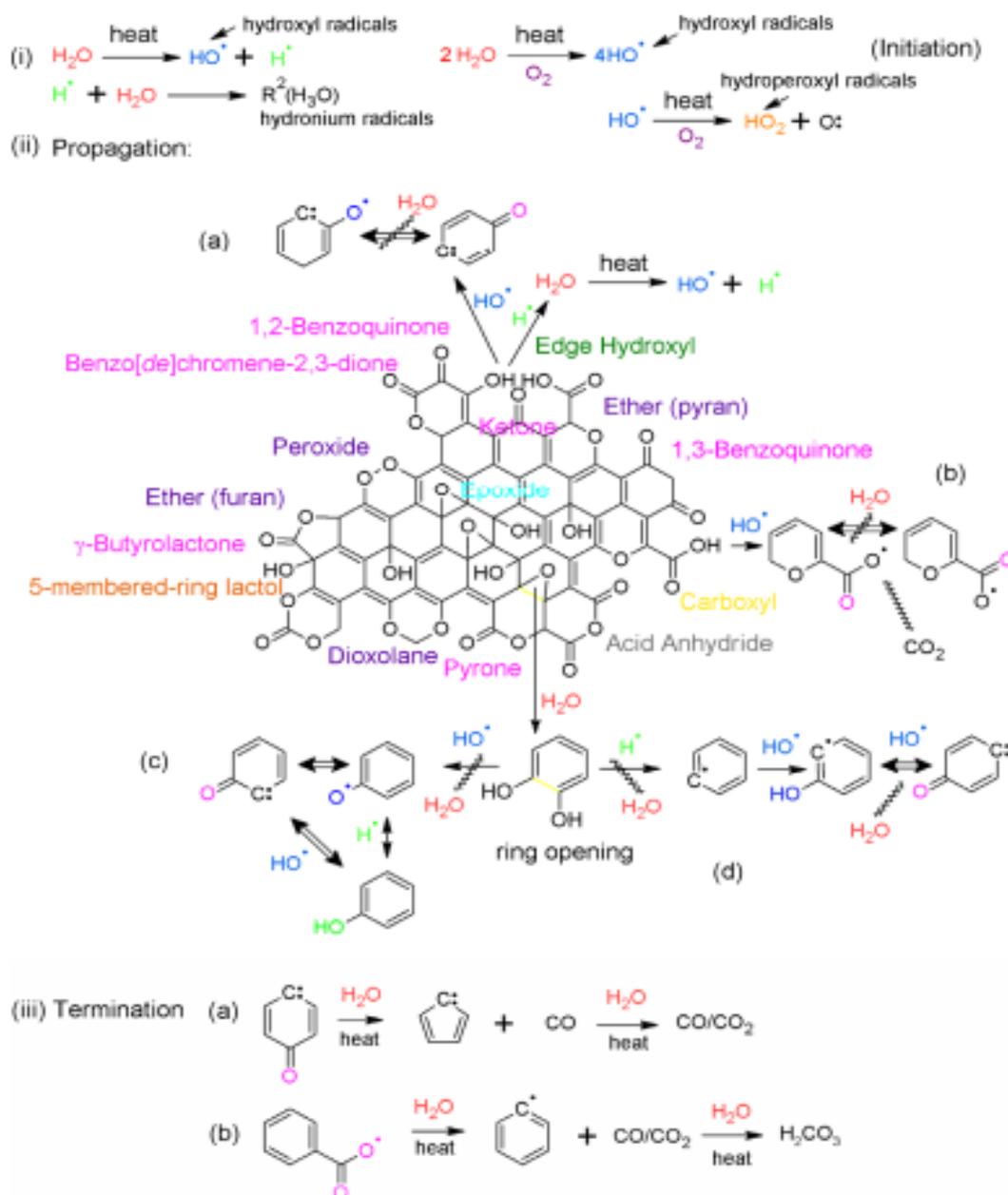


Figura 32. Representación esquemática de mecanismos de reducción térmica de GO.⁸³

○ Tratamientos químicos

La desoxigenación de la superficie de grafeno por vía química se ha llevado a cabo con multitud de agentes reductores.⁷⁸ Uno de los más conocidos y citados en la bibliografía es la hidracina; dado que consigue un grado de reducción alto.^{83,88} Sin embargo, su elevada toxicidad hace que no sea muy recomendable para la preparación de grandes cantidades de óxido de grafeno reducido (rGO).

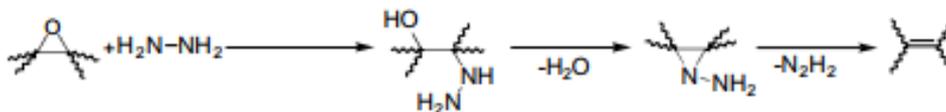
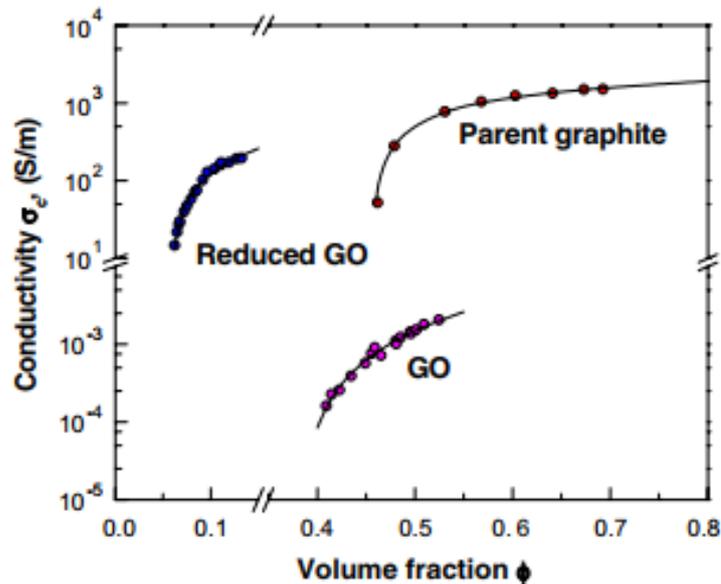


Figura 33. Comparativa de conductividad eléctrica medida en función de la fracción volumétrica de los tres materiales en estado sólido (polvo): grafito, GO y GO reducido con hidracina. Se presenta el mecanismo propuesto para la reacción entre los grupos epoxi y la hidracina.⁸⁸

Algunos autores han logrado reducir los valores de resistencia superficial de las láminas de rGO con tratamiento con borohidruro de sodio, incluso por debajo a los conseguidos con hidracina.⁸⁹ La eficacia del borohidruro en la reducción de los grupos carbonilo es buena, aunque no tanto con los grupos epóxidos y carboxílicos; además tampoco elimina los grupos alcohol.⁴⁵

Table 1. Sheet resistance and elemental composition of reduced GO films using NaBH₄ or N₂H₄, as the reducing agents.

NaBH ₄ (10 mM)			N ₂ H ₄ (50 mM)			
XPS		Sheet resistance [k Ω sq ⁻¹]	XPS			Sheet resistance [k Ω sq ⁻¹]
Total elemental C:O ratio	Heterocarbon component of C 1s peak [%]		Total elemental C:O ratio	Heterocarbon component of C 1s peak [%]	N 1s peak intensity [%]	
2.8 [a]	74.1	–	2.8 [a]	74.1	–	–
4.3	27.9	–	3.9	26.4	1.3	69 000
4.9	16.2	79	4.5	19.0	2.1	12 000
5.3	13.4	59	5.0	18.6	2.6	3 460
			6.2	14.5	2.4	780

[a] GO sample.

Figura 34. Resultados de composición y resistencia de las láminas de rGO logrados con borohidruro de sodio e hidracina.⁸⁹

Por estos motivos, se han probado otros agentes reductores; entre los que cabe destacar: alcoholes, aminas, metales (Fe, Zn), levaduras, microorganismos, proteínas, extractos de té o cinamaldehído.⁹⁰ Incluso métodos exóticos, como el agua recogida tras hervir guisantes⁹¹ o arroz.⁹² En la Figura 35 se muestra la efectividad de estos reactivos, comprobando que algunos de ellos consiguen elevadas relaciones C/O.

Sin embargo, estos métodos presentan desventajas como tiempos largos de reacción y alto coste de algunos de los reactivos (ej. microorganismos). Pero sobre todo, hay que destacar que estos rGO presentan un valor de conductividad eléctrica bajo. Estas características deben tenerse en cuenta a la hora de elegir la aplicación final de los materiales.

Reducing agent	Reduction time (h)	Ageing temperature (°C)	C/O atomic ratio	Referenc
Na-citrate	24	80	5.60	[30]
L-Ascorbic acid	48	RT	5.70	[26]
Hydroxyl amine	1	90	9.70	[31]
Hydrazine	24	100	10.3	[32]
Ethylenediamine	24	RT	5.35	[33]
Ethylamine	24	RT	3.77	[33]
Methanol	24	100	4.00	[34]
Ethanol	24	100	6.00	[34]
Iso-propyl alcohol	24	100	6.9	[34]
Hydrothermal	12	180	5.30	[35]
HI-AcOH		40	6.70	[36]
Fe/HCl	6	RT	7.90	[37]
Green tea solution		100	3.10	[38]
Tanin	10	80	2.44	[39]
Pyrrrole	12	95	7.70	[40]
p-Phenylene diamine	72	90	11.90	[41]
Glycine	24	95	11.14	[42]
Baker's yeast	72	35–40	5.90	[43]
Polyethyleneimine	2	80	5.60	[44]
KOH and Hydrazine	2	RT	3.10	[45]
HBr	24	110	3.9	[46]
Ammonia borane	12	80	7.3	[47]
Drained water from soaked mung bean (<i>Phaseolus aureus</i> L.)	24	RT	6.6	Present :

Figura 35. Tabla comparativa de la eficiencia de los agentes reductores probados.⁹¹

Además de estos compuestos, se encuentran en la literatura otros ejemplos para llevar a cabo la reducción química, como el empleo de disoluciones alcalinas concentradas (NaOH o KOH)⁹³ o ácidas ⁹⁴(ej. HI), entre otros.

- Tratamientos mediante microondas

Se caracterizan por su rapidez, lo cual puede ser considerado como la gran ventaja. Menos de un minuto puede ser suficiente para lograr que el óxido de grafeno pierda parte de sus grupos oxígeno, aunque debe tenerse en cuenta las cantidades de óxido que se pretenden reducir.⁹⁵ Este tipo de procedimientos son ampliamente empleados para lograr materiales grafénicos con un contenido en oxígeno medio-alto.

- Otros tratamientos reductores

Tratamientos solvotérmicos en diferentes disolventes logran la reducción parcial del GO a temperaturas relativamente bajas (100-200°C).⁹⁶

Además de mediante agentes químicos, se ha llevado a cabo la reducción mediante irradiación con luz, por vía electroquímica,⁴⁵ o empleando moléculas como aminoácidos.⁹⁷

Cualquiera de las aproximaciones descritas produce una reducción parcial de la cantidad de grupos oxígeno; dejando aún cierto porcentaje de oxígeno, que varía según la vía elegida. Los procedimientos que logran contenidos menores de oxígeno suelen estar compuestos de varias etapas; incluyendo reducciones químicas y tratamientos térmicos. Por tanto, es un reto conseguir un protocolo de reducción que sea más eficiente, con posibilidad de escalado y económicamente viable.

Métodos de intercalación (GICs)

Los denominados compuestos intercalados de grafito, GICs (Graphite Intercalated Compounds, en inglés) se forman mediante la inserción de capas (pueden ser átomos o moléculas) denominadas intercalantes entre las láminas de grafito.⁹⁸

Estos procesos de intercalación ocurren en estructuras donde las fuerzas de enlace en el plano son superiores a las que existen entre las diferentes capas,

como ocurre en la estructura gráfica y en metales dicalcogénidos (normalmente sulfuros, seleniuros, telurios).

En el caso de las estructuras gráficas, se produce un fenómeno denominado *staging*, término que hace referencia al ordenamiento periódico de las láminas de agente intercalante dentro de la estructura gráfica. Teniendo esto en cuenta, los GIC se clasifican según el índice n , que significa el número de láminas de grafito que se encuentran entre dos capas adyacentes de agente intercalante.⁹⁸

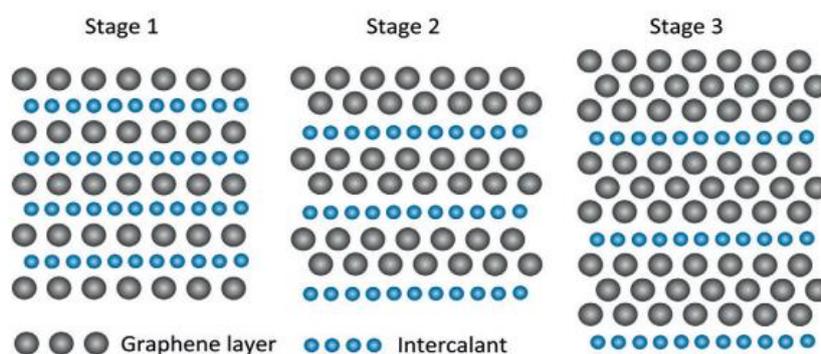


Figura 36. Representación esquemática de tres tipos de GICs, en Stage 1 una capa de grafito (gris) se alterna con una de agente intercalante (azul), mientras que en Stage 2 y 3, se encuentra una capa de intercalante por cada dos (o tres) de grafito.⁹⁸

Los primeros estudios en esta área⁹⁹ mediante difracción de rayos X son de principios de 1930 (Hoffman y Frenzel en 1931,¹⁰⁰ Schleede y Wellman 1932) y la publicación del primer GIC data de 1841.¹⁰¹ Desde entonces y hasta la actualidad, las investigaciones desarrolladas han permitido obtener diferentes tipos de compuestos, tanto por el grado de intercalación (n), como por los procesos y agentes intercalantes empleados.

La intercalación de agentes permite obtener compuestos de diferentes características eléctricas, térmicas y magnéticas.⁹⁸ El gran interés que estos compuestos han despertado (desde los años 70) se debe en parte a que algunos de ellos, como los preparados empleando pentafluoruro de antimonio o arsénico como moléculas intercalantes, presentan una conductividad eléctrica de $6,3 \times 10^5$ S/cm;^{102,103} ligeramente superior a la del cobre ($5,9 \times 10^5$ S/cm) y un orden mayor que la del grafito en el plano XY ($\sim 4,5 \times 10^4$ S/cm).

Este aumento se atribuye a los portadores de carga de las capas intercaladas.⁹⁸

Además, cuando se emplean especies iónicas en elevada concentración, también aumenta significativamente la conductividad en el eje Z.¹⁰⁴

Se ha empleado una amplia variedad de reactivos como moléculas intercalantes^{105,106} que pueden clasificarse en dos tipos:

- Dadores de electrones; el agente intercalante dona electrones a las láminas durante el proceso: metales alcalinos, bases, lantánidos, aleaciones metálicas o compuestos ternarios, por ejemplo.
- Aceptores, que aportan huecos donde alojar cargas, provenientes de las láminas: halógenos y sus mezclas, cloruros metálicos, óxidos ácidos.

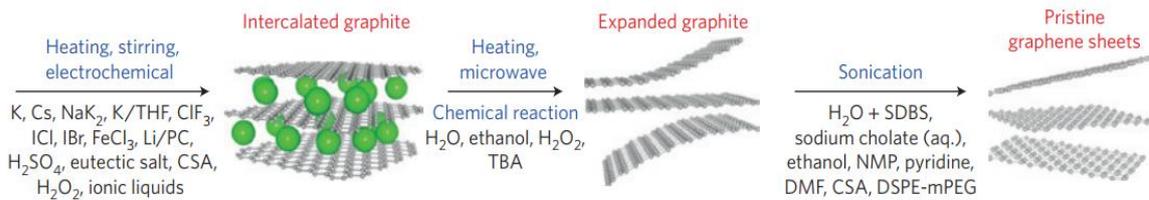


Figura 37. Esquema del proceso de intercalación de agentes en la estructura grafitica.¹⁰⁵

A lo largo de estos años se han desarrollado y empleado varias estrategias para la intercalación, partiendo de reactivos en fase sólida,¹⁰⁷ líquida¹⁰⁸ y gaseosa¹⁰⁹ y también se han variado los métodos de obtención;¹⁰⁸ entre las que destacan:⁹⁸

- Transporte en fase vapor (una o dos fases): calentamiento de metales alcalinos,¹¹⁰ haciendo pasar el metal fundido a través de un tubo para que se intercale entre las láminas de grafito. Aprovecha la diferencia de temperaturas entre el grafito y los agentes intercalantes. Pueden emplearse gases (como cloro para lograr la intercalación de $AlCl_3$).¹⁰⁷
- En medio líquido, fundido o disolución: Se sumerge el grafito en el agente intercalante; como por ejemplo, cloruros metálicos o bromo líquido.¹¹¹
- Electroquímicas: Mediante la aplicación de corriente, y controlando las concentraciones de la disolución en la que se sumerge el grafito. Suele

emplearse con ácidos fuertes (sulfúrico o nítrico) y metales alcalinos o cloruros metálicos.¹¹²

- Co-intercalación: cuando se quiere intercalar moléculas o átomos de tamaño grande se emplea un agente co-intercalante para que ayude a salvar el impedimento estérico en la penetración. Suelen ser hidrógeno o potasio.¹¹³ Desde los años 70, también se han descrito procesos de intercalación de diferentes agentes en varias fases, logrando compuestos con más de un intercalante, como por ejemplo H_2SO_4 y FeCl_3 o iones potasio e hidrógeno.^{106,114}

Variables como la temperatura, la presión y las propiedades físicas y químicas del grafito y el agente intercalante tienen una gran influencia sobre el compuesto obtenido.¹¹⁵

Los procesos de intercalación conllevan un aumento en la distancia entre láminas de grafito, que puede variar significativamente. Los compuestos de baja intercalación (o *stage*) presentan espaciados del orden de 0,53-0,59 nm (por ejemplo los GICs de K, Rb o Cs).^{116,117} Sin embargo, cuando se emplean intercalantes de mayor tamaño; como moléculas de dimetilsulfóxido, la distancia entre láminas es de $\sim 0,9$ nm, lo que supone un aumento entre 1,5 y 3 veces respecto de grafito de partida (0,34nm). Esto convierte a los compuestos intercalados en buenos candidatos a los que someter a un proceso de exfoliación para lograr la separación de sus láminas y obtener grafeno de una o muy pocas capas. Puede realizarse mediante agitación mecánica, cizalla o incluso mediante ultrasonidos,¹¹⁵ aunque no suele requerir la aplicación de mucha energía.

La intercalación empleando ácidos fuertes, como sulfúrico o nítrico, ha sido ampliamente descrita. Cuando el grafito se intercala con sulfúrico, se vuelve de color azul, indicativo del *stage* 1. Mediante la aplicación de un choque térmico (por ejemplo, microondas) es posible obtener grafito expandido de manera muy rápida,¹¹⁸ aunque la inestabilidad del Stage 1 provoca que el espesor crezca hasta más de 30 láminas.

Una de las variables de interés consiste en la aplicación inicial de métodos de oxidación sobre el grafito y la intercalación de agentes (hidróxido de tetrabutilamonio, por ejemplo), logrando más de un 90% de rendimiento de

láminas de grafeno de tamaño lateral elevado ($\sim 20\mu\text{m}$) y elevada movilidad electrónica.¹¹⁹

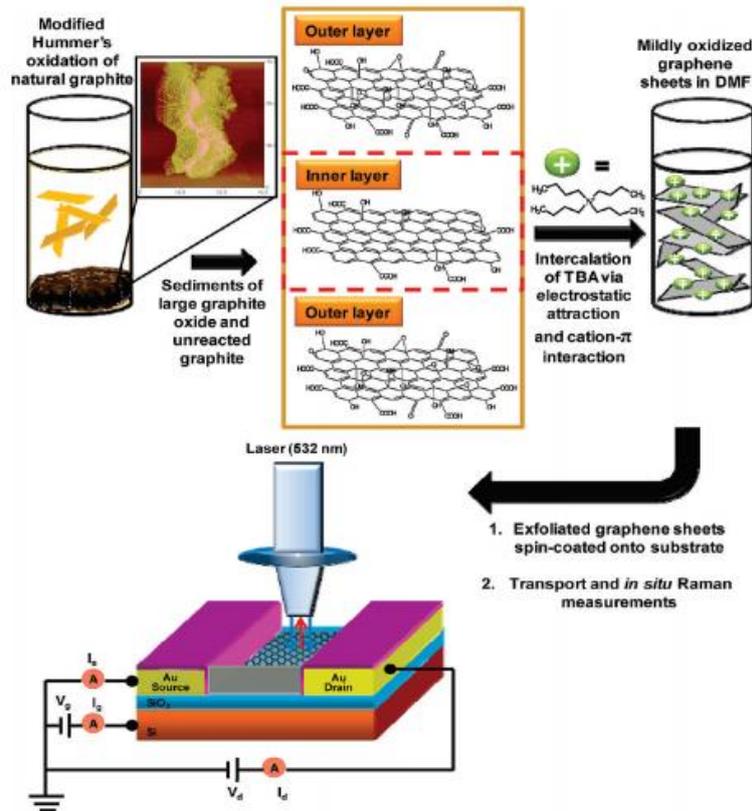


Figura 38. Representación esquemática de la preparación de material grafénico mediante oxidación e intercalación de hidróxido de tetrabutilamonio.¹¹⁹

Una desventaja de estos procesos es la baja estabilidad de algunos de los compuestos intercalados cuando se exponen al ambiente, fuera del medio de intercalación; pudiendo sufrir oxidaciones, o la desintercalación, perdiendo rápidamente el *stage* 1.⁹⁸ Recientemente, se han aislado compuestos intercalados de FeCl₃ estables durante un año.¹²⁰

Dada la amplia variedad de agentes intercalantes, la posibilidad de llevar a cabo procesos de co-intercalación; y los posteriores procesos de exfoliación que pueden aplicarse, los materiales obtenidos presentan características electrónicas, catalíticas o térmicas muy diferentes, siendo una herramienta para el diseño de materiales.

Las aplicaciones en energía, superconductores, baterías y otros campos han sido y continúan siendo investigadas.^{98,120}

Exfoliación electroquímica

Los métodos de preparación de derivados de grafito mediante vía electroquímica se conocen desde principios de los años 80; cuando se publicó la intercalación de iones litio o fluoruro.¹²¹ En esa época ya se empleaban diferentes materiales de partida (además de grafito), como GICs, donde es posible lograr un intercambio de los iones intercalados mediante polarización.^{122,123}

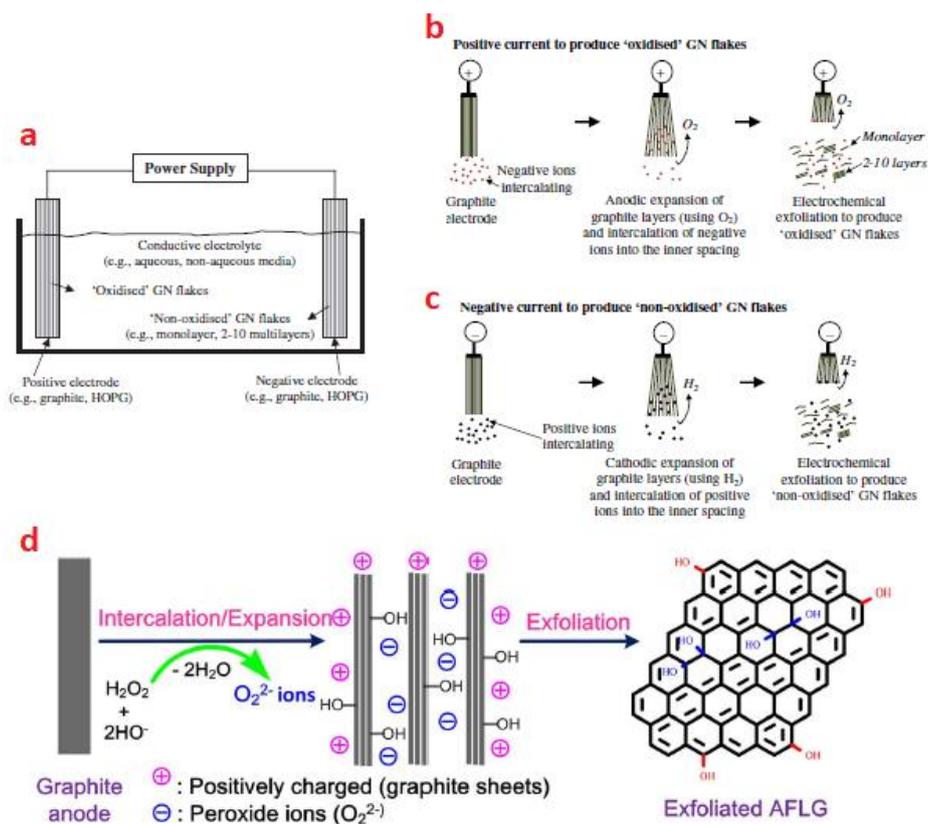


Figura 39. a) Representación esquemática del dispositivo para la exfoliación electroquímica; b) mecanismos de oxidación, intercalación y exfoliación; c) mecanismos de reducción, intercalación y exfoliación y d) ejemplo del proceso que ocurre cuando se emplea H_2O_2 en medio básico.¹²⁴

En la actualidad, los métodos electroquímicos han sido revisados ya que posibilitan la obtención de compuestos grafénicos con una amplia variedad de agentes intercalados y de grafeno con muy bajos defectos, considerado como pristino, a media y gran escala.¹²⁴

Se han descrito múltiples procedimientos experimentales, pero básicamente, los componentes necesarios para realizar estos procedimientos son:

- a) Un electrodo de trabajo (de grafito)
- b) Un electrodo de referencia
- c) Un contraelectrodo (cuando se trabaja en un sistema con tres electrodos)
- d) Solución electrolítica (acuosa u orgánica)
- e) Potenciostato o fuente de corriente continua

La obtención mediante vía electroquímica consiste en la intercalación y exfoliación de las láminas por la aplicación de un potencial controlado al electrodo de grafito; esto provoca su oxidación o reducción y la intercalación de cationes o aniones provenientes del electrolito. Una vez intercaladas, las láminas se dispersan/exfolian mediante un potencial o corriente de polaridad inversa a la empleada en la primera fase. Para evitar su reaglomeración es necesario un disolvente adecuado.¹²⁴ El empleo de surfactantes,^{125,126} líquidos iónicos, bases¹²⁷ y ácidos ha sido descrito empleando diferentes procedimientos experimentales.¹²⁸

1.4.2. Funcionalización de materiales grafénicos

La superficie específica teórica del grafeno (de una monocapa aislada) es de 2.630 m²/g.⁴⁶ El hecho de tener tan alta superficie implica que las interacciones del material con el medio donde se encuentra son de gran importancia. Hay que tener en cuenta que el grafeno se basa en una estructura de enlaces sp² entre átomos de carbono; por lo que la estructura es altamente apolar; sin embargo, en los límites de grano siempre existen defectos y grupos funcionales. Cuando se trata de óxido de grafeno/grafito, la presencia de grupos oxo (hidroxilos, epoxis, ácidos carboxílicos) dotan al material de características polares; siendo hidrofílico.

Es muy conocido el empleo de materiales grafenoides en la preparación de composites con diferentes objetivos y aplicaciones.^{129,130,131} La funcionalización de la superficie tiene como objetivo mejorar la compatibilidad con el medio, y puede llevarse a cabo de dos maneras: mediante interacciones covalentes y no covalentes.

- **Funcionalización no covalente**

La ventaja principal de la funcionalización no covalente es que se mejora la compatibilidad sin afectar a la estructura sp^2 del grafeno, por lo que prácticamente no se alteran las características, como la elevada movilidad electrónica del grafeno.^{131,132} Gracias a las interacciones electrostáticas, el grafeno presenta una mayor estabilidad en disolventes o matrices polares.⁶⁵ Este tipo de funcionalizaciones se basan en interacciones de los sistemas π del grafeno y de la molécula, iones o cadena en cuestión. Pueden ser cationes metálicos, estructuras bencénicas con diferentes sustituciones, y polímeros con partes aromáticas en sus estructuras,^{131,133} entre otros. Hay varias moléculas que están siendo muy empleadas, como por ejemplo, diferentes derivados pirénicos,¹³⁴ surfactantes como el polioxoetilenocetilfenileter (Tritono X-100)¹³⁵ y la polivinilpirrolidona (PVP).⁶⁵

Los procedimientos para lograr estas funcionalizaciones pueden consistir en suspender el grafeno en un medio líquido, generalmente orgánico, que contenga la molécula orgánica, y aplicar ultrasonidos u otra agitación de manera que se puedan dar las interacciones π - π que se buscan.

- **Funcionalización covalente**

Otra posibilidad para lograr la funcionalización del grafeno es mediante enlaces covalentes. En este caso, es necesaria la presencia de algún átomo en la superficie que actúe como punto de anclaje con la molécula, generalmente oxígeno en el caso de trabajar con óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido con elevado porcentaje de oxígeno; aunque también es posible el enlace entre radicales libres o dienófilos con los dobles enlaces de la estructura grafénica.¹³¹ Se encuentran descritos en la bibliografía diferentes métodos para lograr la formación de estos enlaces.

Generalmente, para este tipo de funcionalizaciones, se parte de óxido de grafeno (GO), aunque los GICs también pueden ser un material de partida adecuado y versátil para realizar diferentes funcionalizaciones, dadas sus características. La funcionalización covalente del óxido de grafeno puede llevarse a cabo de manera sencilla, haciendo reaccionar en suspensión a los grupos oxígeno con las moléculas que van a adherirse. Algunas de los grupos orgánicos más empleados para estas rutas son las aminas; para las que se

puede considerar que existe una reacción de amidación con los grupos carboxílicos del GO, y/o la reacción mediante la apertura del anillo de los grupos epoxi;^{136,137} siendo mayoritaria la segunda, según se ha demostrado recientemente mediante RMN.¹³⁸

También han sido descritas las funcionalizaciones con derivados halogenados (ej. fluorografeno) y grupos silano (Figura 40).^{139,140} En este trabajo, se ha llevado a cabo la funcionalización de GO con silano APTES, como se explica más adelante.

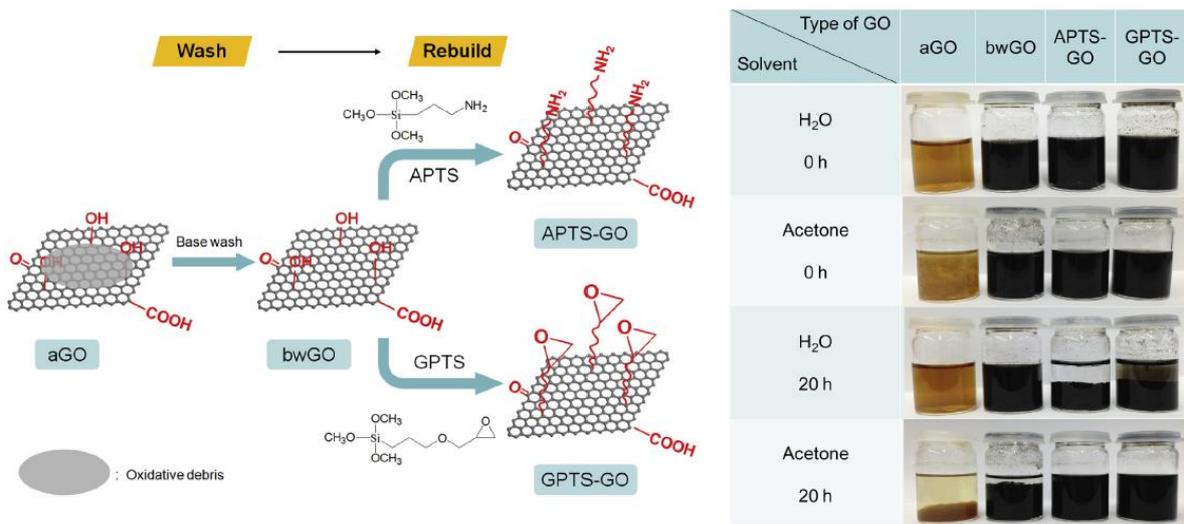


Figura 40. Esquema de funcionalización de GO con dos silanos y su estabilidad en agua y acetona.¹³⁹

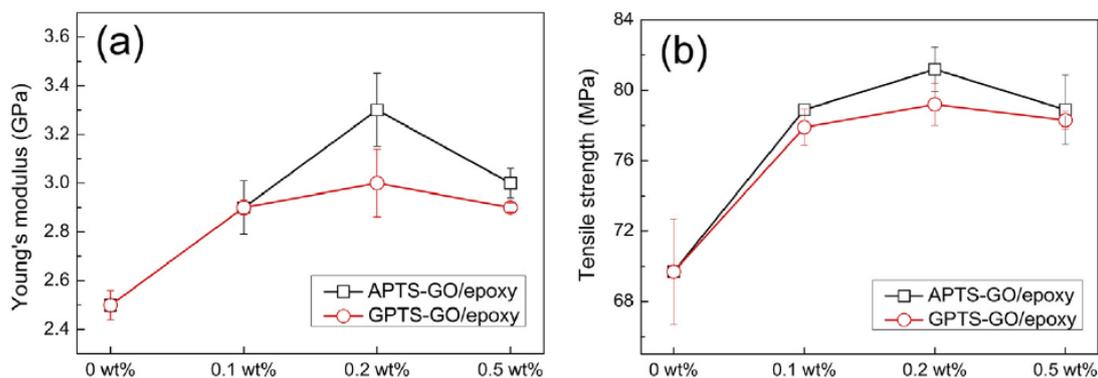


Figura 41. Comportamiento mecánico de composites de resina epoxi con GO funcionalizado con silano a varios porcentajes de carga: a) Módulo de Young, b) Resistencia máxima a tracción.^{130,138}

El objetivo de estas funcionalizaciones suele ser mejorar las propiedades mecánicas de los composites debido a la mejora de la interfase (o compatibilidad) del grafeno y la matriz.

Se encuentran diversos ejemplos en los que se consiguen aumentos significativos del módulo de Young, la elongación o la resistencia¹³⁰ gracias al conocimiento y control del grado de funcionalización del material (Figura 41).

Por ejemplo, Coleman et al, proponen reacciones de esterificación del GO (Figura 42) con PVA para la mejora de la compatibilidad y las propiedades químicas de los composites.¹⁴¹ En cualquier caso, para comprender mejor las reacciones de funcionalización es necesario conocer la estructura del GO y su reactividad con grupos amino, silano, o los que se pretenda emplear.

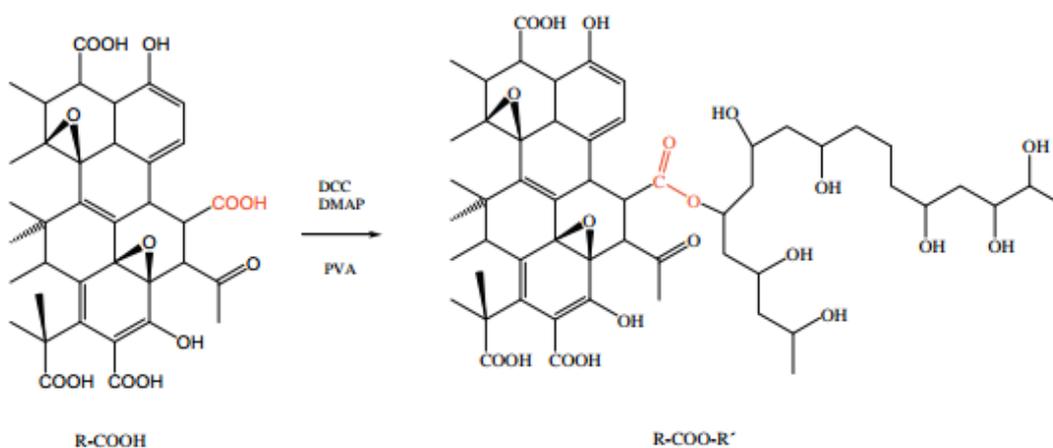


Figura 42. Funcionalización de óxido de grafeno con polivinilalcohol mediante esterificación.¹⁴¹

La funcionalización mediante plasma, mediante tratamientos térmicos en atmósferas controladas y fotoquímicamente son otras vías para lograr formar enlaces covalentes.

Una de las estrategias que atrae interés es la funcionalización selectiva; que consiste en lograr la funcionalización de grafeno en los bordes de las láminas. La ventaja principal de esta técnica reside en la obtención de grafeno funcionalizado de manera covalente sin afectar la estructura electrónica deslocalizada (π - π).¹⁴² La reacción con radicales libres (como el diazonio)¹⁴³ puede lograr la funcionalización selectiva de los bordes, como muestra la Figura 43.

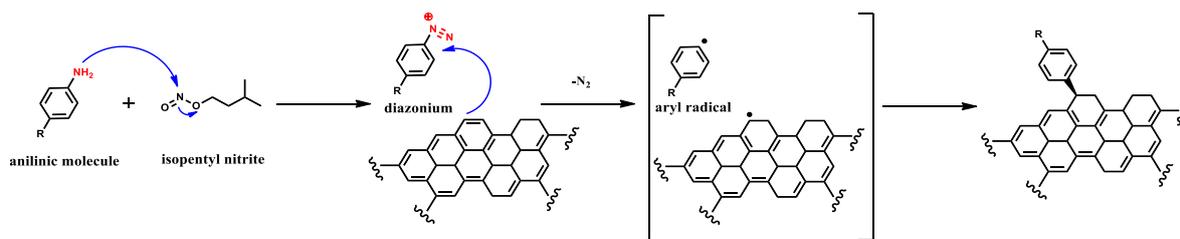


Figura 43. Mecanismo de funcionalización selectiva de los bordes mediado por radicales libres.¹⁴³

La decoración de la superficie grafénica con nanopartículas metálicas, como oro, plata o platino se ha descrito como una potencial herramienta para lograr materiales funcionales en aplicaciones de almacenamiento de energía, optoelectrónica, catálisis o biomedicina; pudiendo explotar el efecto sinérgico (Figura 44) que pueden presentar los GRM y las nanopartículas metálicas.^{144,145,146}

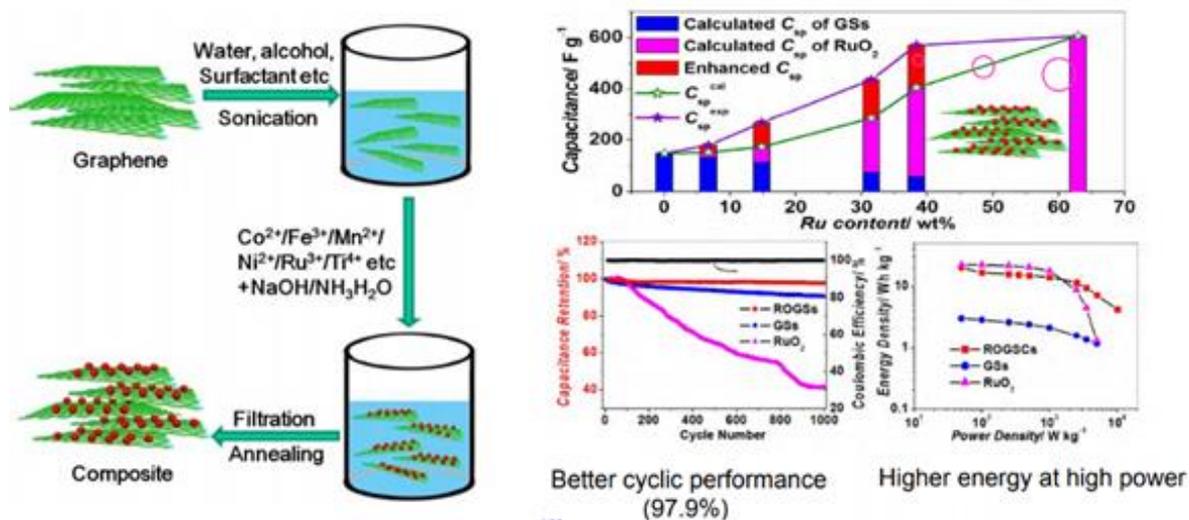


Figura 44. Funcionalización de grafeno con NPs metálicas mediante vía húmeda y resultados que muestran su efecto sinérgico.¹⁴⁴

En resumen, destacar la importancia de conocer las características de los materiales, entre ellos su grado de oxidación; así como elegir adecuadamente la molécula o especie con la que se pretende funcionalizar.

Y también subrayar la versatilidad de la superficie laminar de estos materiales para lograr diversas funcionalidades,¹⁴⁷ y por tanto, potenciales aplicaciones.¹⁴⁸

En este apartado se han resumido algunas de los métodos para la obtención de materiales grafenoides a partir de grafito. Sin embargo, y como ya se ha

mencionado, hay muchas modificaciones y aproximaciones descritas por numerosos autores.

El aspecto clave que se quiere destacar en este apartado es la necesidad de conocer la aplicación final y la matriz o medio que se va a emplear cuando se diseña la preparación o el empleo de los GRMs. Un caso que puede servir a modo de ejemplo es el siguiente: Si se emplea grafeno para obtener un composite (de matriz epoxídica por ejemplo) de alta conductividad eléctrica o con un límite de percolación bajo; es deseable un material grafénico de tamaño lateral grande, con bajo porcentaje de defectos, oxígeno y número de capas. Ya que el número de contactos necesario entre las diversas láminas será menor que si se emplea un material de tamaño lateral menor. El bajo contenido en oxígeno y otros defectos en la red permitirá una mejor deslocalización electrónica, y por tanto, obtener el resultado deseado. Teniendo esto en cuenta, si tuviésemos que realizar la preparación del material grafénico para lograr conductividad eléctrica en un composite, habría que elegir un método que minimizase la ruptura del tamaño lateral del material de partida. Además, es aconsejable una o varias etapas que nos permitan recuperar la estructura gráfica para favorecer el transporte electrónico. Esto hace pensar que sería más adecuado un material preparado mediante procesos de Oxidación-Exfoliación-Reducción (OER) frente a otro obtenido mediante exfoliación en medio líquido, por ejemplo. Por tanto, el conocimiento sobre los métodos de síntesis y de la aplicación final del material son dos factores claves para lograr el éxito en la aplicación. Sin embargo, no son los únicos parámetros a tener en cuenta. El tercer aspecto a tener en cuenta es el procesado durante la preparación de composites, que debe optimizarse (como se comenta en los apartados 4 y 5).

A continuación se resumen la familia de técnicas de obtención de materiales grafénicos basadas en el autoensamblaje.

1.4.3. Métodos de obtención "bottom-up":

Entre las técnicas denominadas "bottom-up" destacan:

Deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Consiste en la deposición sobre un sustrato a alta temperatura, empleando precursores moleculares que se descomponen o recombinan. En este caso es necesaria la reacción de una mezcla de gases hidrocarbonados en el interior de una cámara de vacío, para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. El sustrato suele ser un metal de transición (normalmente níquel o cobre), depositándose o adsorbiéndose sobre él los átomos que se van descomponiendo del gas. El enfriamiento del sustrato permite la migración a la superficie y la formación de la lámina de grafeno.

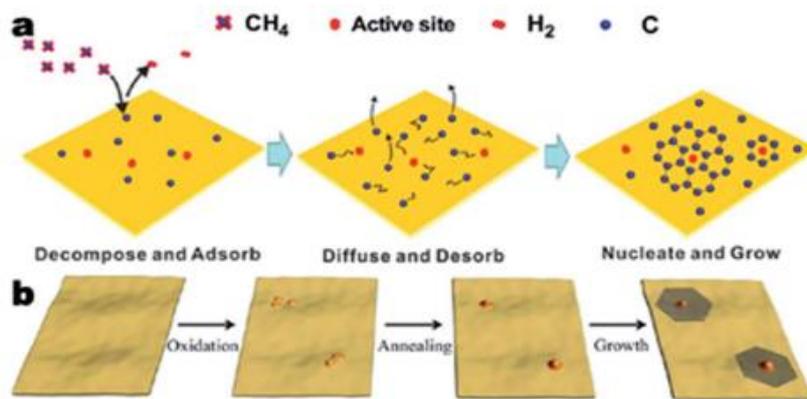


Figura 45. Esquema de los mecanismos para el crecimiento de grafeno mediante CVD.¹⁴⁹

Uno de los pasos más importantes es la separación de esta lámina del sustrato; que suele conseguirse mediante disolución del metal, pudiendo transferir el grafeno a otros sustratos.

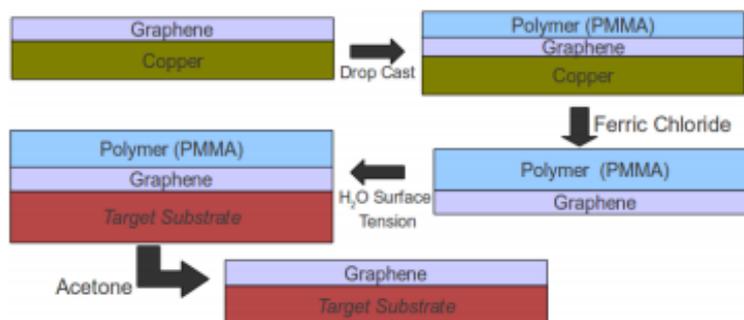


Figura 46. Esquema de transferencia del grafeno a otro sustrato.¹⁵⁰

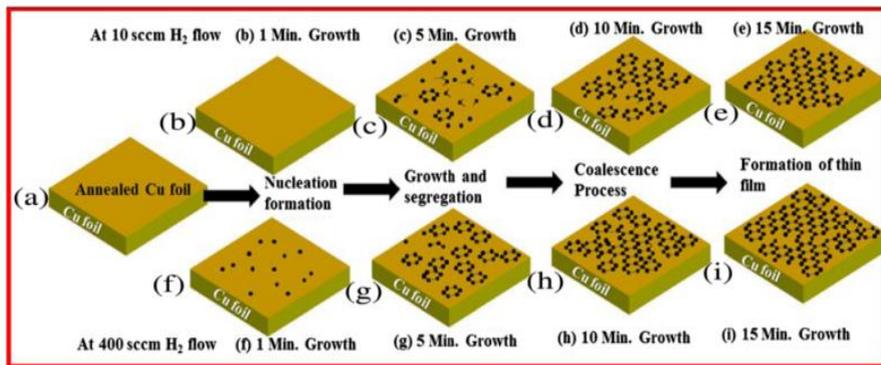


Figura 47. Crecimiento según condiciones de flujo de H_2 . Se esquematiza las fases de nucleación, crecimiento, coalescencia y formación del film.¹⁵¹

La principal ventaja del método CVD es que permite obtener láminas de grafeno de grandes dimensiones (varios decímetros cuadrados, e incluso metros), habiéndose ensayado métodos en continuo (Figura 48); por ejemplo, la empresa AIXTRON fabrica equipos de CVD. Además, el material obtenido mediante este método tiene una muy buena calidad estructural (bajos defectos) y es potencialmente muy útil para aplicaciones electrónicas.

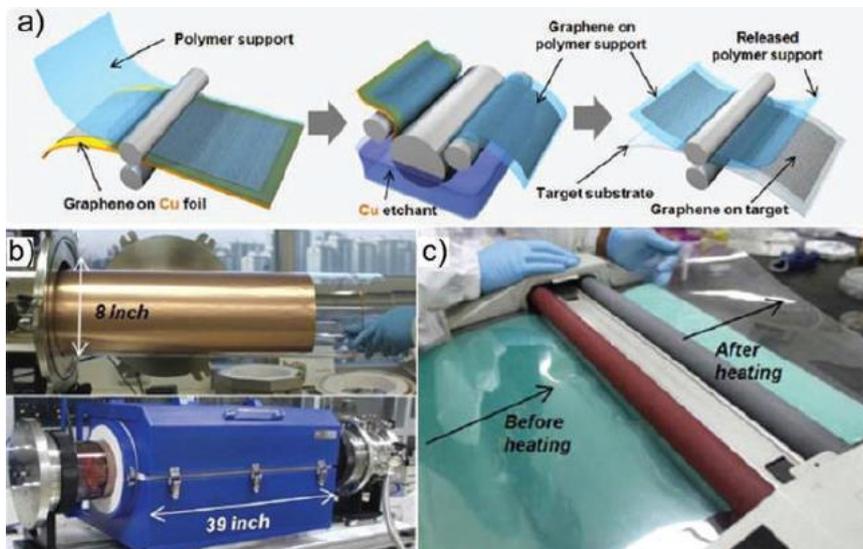


Figura 48. a) Esquema de la producción en continuo de grafeno y b) lámina de cobre y reactor y c) proceso de transferencia del grafeno a un sustrato polimérico (PET).⁷

Se están llevando a cabo grandes esfuerzos por parte de grupos de investigación y empresas productoras para preparar láminas de grafeno de mayor tamaño, con un bajo número de defectos, alta movilidad electrónica y optimizando tiempos de reacción. Ya que en el proceso hay factores, como el

metal o aleación empleada, la forma de transferir la lámina o factores termodinámicos (temperatura y presión aplicadas en cada etapa) que tienen una gran influencia en la calidad del material.^{152,153}

También se trabaja para poder realizar el crecimiento de grafeno sobre sustratos aislantes de la conductividad eléctrica; lo que evita las etapas de eliminación y los consiguientes daños y defectos producidos durante las posteriores etapas de *transfer*.¹⁵³

Este método permite dopar grafeno mediante la introducción de otros gases (como NH₃) o moléculas durante la etapa de crecimiento.¹⁵⁴

En este momento, esta técnica tiene varios objetivos para lograr una mayor aplicabilidad del material, como son:

- Producción a mayor escala y menor coste
- Preparación de láminas de mayores dimensiones y en continuo
- Crecimiento sobre sustratos aislantes
- Control del espesor y número de láminas
- Reducción/eliminación de posiciones defectivas
- Aumento de la movilidad electrónica

Crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio

Cuando el carburo de silicio es sometido a muy alta temperatura, los átomos de silicio subliman, ya que su temperatura de fusión es de 1100°C; mientras que la del carbono es 3650°C. La falta de átomos de silicio provoca una superficie rica en carbono. El exceso de átomos de carbono en la superficie induce la formación de una red con enlaces sp² entre ellos. El control de estas etapas permite obtener grafeno, en vez de CNTs, nanohilos o grafito.¹⁵⁵

Tanto el espesor como las propiedades estructurales de las láminas obtenidas dependen de la superficie del sustrato empleado. En el carburo de silicio existe una cara que termina en posiciones de Si (denominada cara Si) y que se denota como (0001) y que es útil para la obtención de capas de grafeno con bajo número de defectos. En la cara opuesta, o cara C (0001⁻) se obtienen materiales de mayor espesor.¹⁵⁵

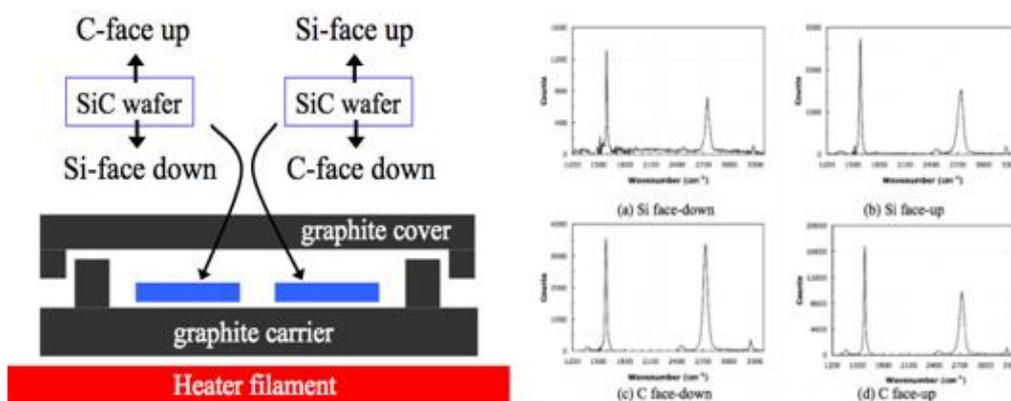


Figura 49. Esquema de un procedimiento para el crecimiento de grafeno sobre SiC y espectros Raman de los materiales obtenidos en cada cara.¹⁵⁶

Estos procesos de sublimación del Si ocurren a alta temperatura y bajo condiciones de ultra alto vacío. Recientemente se ha comenzado a emplear atmósferas inertes que ayudan a la uniformidad de la lámina formada.¹⁵⁷ Debe tenerse en cuenta que la descomposición térmica que ocurre no es un proceso auto-limitante, lo que se traduce en el que es usual encontrar diferentes espesores de las láminas en un mismo cristal de SiC.¹⁵⁸

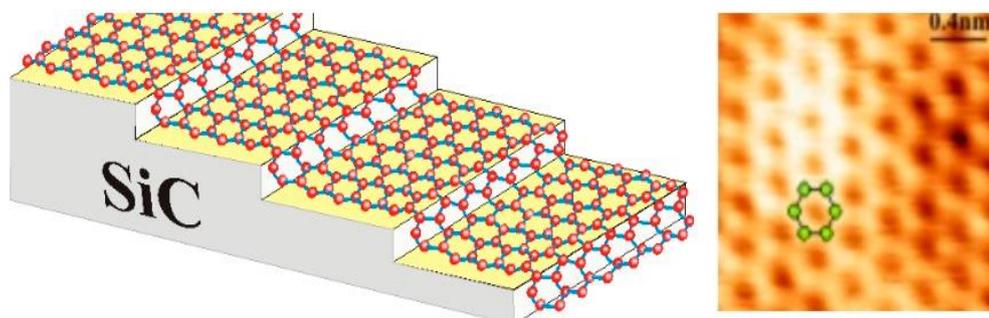


Figura 50. Esquema de superestructura de grafeno crecido sobre SiC (izquierda) e imagen obtenida mediante microscopía de barrido túnel (STM).¹⁵⁷

Una de las mayores ventajas de este método reside en que no es necesaria la etapa de transferencia de la lámina a otro sustrato, ya que el SiC es un semiconductor (2.3-3.3 eV). Esto facilita la fabricación de dispositivos electrónicos. Existen diferentes politipos de SiC, y actualmente en el mercado se encuentran en un tamaño máximo aproximado de 6 pulgadas.

Además del SiC, se están empleando otros materiales como sustrato para el crecimiento de grafeno en su superficie. Entre ellos destaca el nitruro de boro

(BN) de empaquetamiento hexagonal compacto, que presenta una estructura similar a la de la lámina de grafeno, permitiendo un crecimiento con menor número de defectos.

Uno de los inconvenientes de la técnica es el elevado coste de los sustratos empleados, aunque se trabaja para reducirlo.

Cámara de descarga de arco eléctrico

Este método consiste en la conexión de dos electrodos de grafito a una fuente de alimentación y sumergirlos en una atmósfera de helio o argón a baja presión.¹⁵⁹ Con una corriente de 100 Amperios, se produce una chispa que crea un plasma, depositándose el carbono.

Reducción del monóxido de carbono

Se emplean agentes reductores mezclados con un flujo de CO en fase gas (ej. 10% CO en Ar), sometiendo la mezcla a alta temperatura ($\sim 1.300^{\circ}\text{C}$) y largos períodos de tiempo (más de 10 horas).¹⁶⁰ Las impurezas o contaminantes residuales, así como el elevado espesor que suele obtenerse son claras desventajas de este método.¹⁶¹

Dentro de estos métodos existen multitud de variantes que han ido desarrollándose para lograr grafeno de mayor calidad. Además, dadas las potenciales áreas de aplicación del material, la industria va evolucionando hacia procesos más eficientes, que permiten obtener láminas de mayor superficie y teniendo en cuenta los costes de producción.

1.5. Tipos y Métodos de preparación de composites de matriz polimérica

Cuando se habla de composites de matriz polimérica, es posible realizar una sencilla clasificación en función del tipo de la matriz, aunque existan otras formas de clasificación.

1.5.1. Clasificación de matrices poliméricas

Termoplásticos: en estos materiales existen interacciones moleculares o fuerzas de van der Waals que unen cadenas poliméricas, formadas por la repetición de monómeros. Según sean las fuerzas intermoleculares, el sólido presentará una estructura amorfa, cristalina o coexistirán ambas. La

disposición amorfa confiere propiedades elásticas al material, mientras que la estructura cristalina aporta resistencia ante la aplicación de fuerzas o cargas, y también a la temperatura.

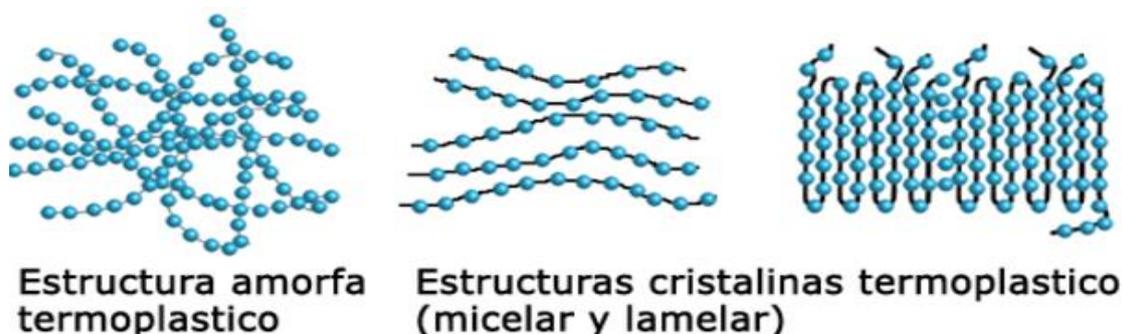


Figura 51. Representación gráfica de las estructuras (amorfas y cristalinas) de las cadenas poliméricas en termoplásticos.¹⁶²

A diferencia de los termoestables, los termoplásticos se deforman y funden (cuando se trata de polímero cristalinos) al aplicar calor. Si son polímeros amorfos, al superar la temperatura de transición vítrea, (T_g) las cadenas comienzan a fluir. Los polímeros cristalinos con cierto porcentaje de zonas amorfas también presentan T_g .¹⁶³

Entre ellos destacan poliolefinas como el polietileno (PE), polipropileno (PP); polibutileno (PB), poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), policloruro de vinilo (PVC), politereftalato de etileno (PET), teflón (o politetrafluoretileno, PTFE), y la familia de las poliamidas (PA6 o nylon; PA12, PA6,6). Dentro de los termoplásticos, hay algunos de "altas capacidades", como por ejemplo el polieteretercetona (PEEK) o el sulfuro de polifenileno (PPS), que resisten temperaturas superiores a los 350 y 250°C, respectivamente.

En este trabajo se ha empleado PA6 y más adelante se mostrarán sus particularidades. También se ha empleado TPU, que es un elastómero termoplástico.

Termoestables: Estos polímeros presentan una estructura del tipo reticular basada en uniones covalentes, con entrelazamiento transversal de cadenas producido por el calor o por una combinación de calor y presión durante la reacción de polimerización. Normalmente, se trata de resinas líquidas o semi-sólidas que, mezcladas con agentes de curado, endurecedores y/o plastificantes, inicia la reacción de entrecruzado, pudiéndose aplicar calor y/o

presión para acelerarla.^{164,165} Esta reacción incrementa el peso molecular sin observar un punto de fusión. Debido a estas reacciones químicas, los polímeros termoestables crean una estructura tridimensional irreversible. En comparación con los termoplásticos, no pueden ser reprocesados mediante calentamiento, lo cual es una desventaja en cuanto a la reciclabilidad de estos materiales.

En general, las ventajas de los plásticos termoestables son:

- 1 - Alta estabilidad térmica.
- 2 - Alta rigidez.
- 3 - Alta estabilidad dimensional.
- 4 - Resistencia a la termofluencia y deformación bajo carga.
- 5 - Peso ligero.
- 6 - Aislamiento eléctrico y térmico.

Algunos de los más comunes son las resinas fenólicas, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, poliéster y epoxi, vinil-éster; aunque hay infinidad de variantes en las cadenas que componen a estas resinas.

Elastómeros: se trata de materiales compuestos por copolímeros de diferente naturaleza o por mezclas de polímeros, generalmente presentando segmentos de baja Tg (denominados *blandos*) y de alta Tg y normalmente naturaleza cristalina (*duros*).¹⁶⁵ Se caracterizan por una reticulación entre cadenas muy grande, lo que confiere al material elevada estabilidad dimensional y comportamiento elástico al mismo tiempo.

Muestran un comportamiento elástico cuando se deforman de manera notable por efecto de los esfuerzos que actúan sobre él, recuperando, su forma inicial cuando cesan dichos esfuerzos. Concretamente, en ensayos de tracción, las cadenas moleculares pueden "estirarse" (hasta un 1000%) y al cesar la carga, éstas vuelven a su posición inicial.

Dentro de los elastómeros o cauchos existen diferentes tipos, tanto naturales como sintéticos; con aplicaciones en ruedas de vehículos, suelas de calzado, rodillos y otros componentes.

Los polímeros, en especial a partir del siglo XX con los polímeros sintéticos, supusieron una nueva era debido a las nuevas opciones que presentaban. Sin embargo, aspectos como su carácter dieléctrico, la falta de disipación del

calor o su baja resistencia al fuego (en la mayor parte de los casos) limitan su aplicación en ciertas áreas. Por ello, se han aditivado con cargas que les confieran dichas propiedades. Y actualmente, con materiales gráfenicos.

Existen diferentes variaciones para la preparación de composites, pero principalmente pueden clasificarse en:

1.5.2. Métodos de preparación de composites de matriz polimérica

- Polimerización in situ

La polimerización in situ consiste en la mezcla de la carga con el monómero puro, una disolución de éste, o en uno de los componentes.¹⁶⁵ Posteriormente se añade un iniciador adecuado y la polimerización comienza al aplicarse calor, un catalizador o radiación. Mediante este método se ha conseguido crear enlaces covalentes y no covalentes entre la matriz y el grafeno. Las matrices más usadas son PS, PU, PA6, epoxi y PMMA.¹⁶⁶ Los umbrales de percolación obtenidos mediante esta técnica son muy bajos, posiblemente debido al método de mezclado, que logra una adecuada interacción del grafeno con la matriz, que reduce la formación de agregados.¹⁶⁷ Como ejemplo, puede verse los estudios con caprolactama y montmorillonita modificada orgánicamente (o-MMT) realizados por Toyota et al, donde el interespaciado de las capas de la o-MMT incrementa considerablemente al realizarse el proceso de polimerización in situ por la intercalación de las cadenas poliméricas.^{168,169}

- Mezcla en disolución

Consiste en la mezcla de la carga mediante agitación o cizallamiento mecánico en el polímero o prepolímero, previamente solubilizado. El grafeno puede dispersarse fácilmente en un disolvente adecuado (ej. agua, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida y tolueno) debido a las fuerzas débiles existentes entre las capas que lo componen. La suspensión grafeno-polímero puede ser precipitada usando un no disolvente para el polímero o por evaporación. La ventaja principal de este método es que permite emplear polímeros apolares o de polaridad muy baja. Por este método se encuentran en la bibliografía ejemplos como en PP, LDPE, PU, PVC, epoxis, PMMA.¹⁶⁶ Las mezclas en disolución ayudan a mejorar la dispersión de los materiales, en especial cuando la compatibilidad de grafeno se ha

mejorado (mediante su modificación superficial, bien sea con grupos funcionales o con los polímeros u oligómeros) consiguiendo dispersiones estables y optimizando la microestructura de los nanocompuestos. Esta metodología no es empleada a nivel industrial.

- Mezcla en estado fundido

Este método consiste generalmente en la mezcla mecánica del polímero en estado fundido y el grafeno en forma de polvo seco aplicando elevada cizalla. Es el método más empleado industrialmente en el caso de composites termoplásticos, dado que no es necesario el empleo de disolvente, y es más industrializable. Si el polímero y la carga son químicamente compatibles, la matriz puede introducirse (por ejemplo entre las láminas de una estructura gráfica) y lograr una exfoliación o intercalación (parcial),¹⁶⁵ aunque esto depende también de aspectos como las fuerzas mecánicas ejercidas.

Sin embargo, todos los estudios indican que el grado de dispersión es menor que con los otros dos métodos comentados anteriormente.⁷⁹ Los umbrales de percolación que se obtienen mediante estos métodos suelen ser más elevados que los obtenidos mediante procesos de polimerización in situ y el mezclado en disolución. Ejemplos de estudios por este método los encontramos en HDPE, PP, PA12, PC, ABS, PVC¹⁶⁶ o CBT.¹⁷⁰ Sirva como ejemplo la gráfica que se muestra a continuación:

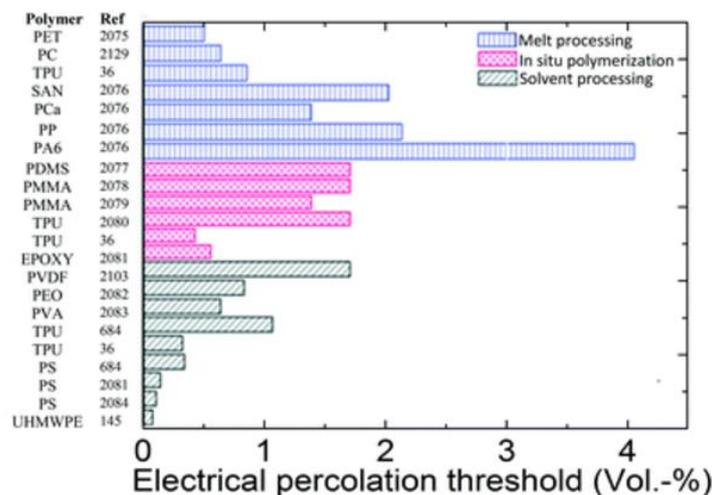


Figura 52. Umbrales de percolación eléctrica de composites, expresados en % volumen, de diferentes matrices preparados por las tres técnicas desarrolladas.⁷

Preparation methods	Advantages	Disadvantages
<i>In situ</i> polymerization	1. Good dispersion of graphene in polymer matrix	1. Increase of viscosity that hinders manipulation and loading fraction
	2. Strong interaction between graphene and polymer matrix	2. Environment unfriendly
Solvent blending	1. Simple route to disperse graphene into polymer matrix	1. The use of surfactants may affect polymer properties
	2. Good dispersion of graphene in polymer matrix	2. Solvent removed may lead to aggregation of graphene sheets
		3. Environment unfriendly
Melt blending	1. More economical	1. Poorer dispersion of graphene in polymer matrix compared to other two methods
	2. More compatible with many industrial practices	2. It may cause graphene bucking and rolling or shortening the strong shear forces
	3. Environment friendly	3. Need large special machines
	4. Suitable for mass production	

Figura 53. Ventajas y desventajas de los tres métodos de preparación de composites para el procesamiento de grafeno.¹⁷¹

La Figura 53 resume las ventajas e inconvenientes de los métodos de preparación de composites de grafeno.¹⁷¹

Se observa que el mezclado en fundido es la técnica más adecuada para procesos industriales; pero existe la posibilidad de causar daños en los materiales grafénicos si se aplican fuerzas de cizalla grandes.

1.6. Propiedades de los composites poliméricos

1.6.1. Conductividad eléctrica

La mayoría de los polímeros son aislantes de la conductividad eléctrica; mientras que un gran número de aplicaciones de estas matrices demanda que presenten conductividad o, al menos, tengan capacidad antiestática (embalajes, piezas técnicas). La Figura 54 muestra los valores de resistencia eléctrica para la clasificación de los materiales.

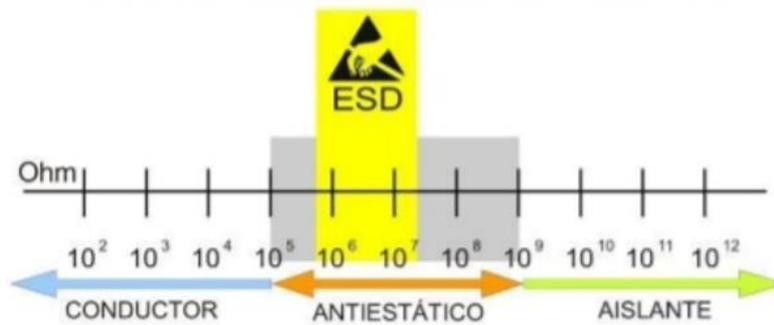


Figura 54. Rangos de resistencia eléctrica para la clasificación de materiales como aislante, antiestático y conductor eléctrico.¹⁷²

Según sea la aplicación deseada, será necesario dotar a la matriz de elevada conductividad eléctrica (generalmente valores cercanos a 1-100 S/m) en aplicaciones en las que se busca reemplazar el uso de metales, como en el sector de la automoción o el aeronáutico. Sin embargo, también puede ser adecuado un valor del rango disipativo para otro tipo de aplicaciones (por ejemplo, pintura para suelos, textiles técnicos o caucho para fabricar calzado de seguridad, en la que se recomiendan valores máximos de resistencia de $10^9 \Omega$ ¹⁷³ para evitar descargas eléctricas o chispazos que pueden producir un accidente; como por ejemplo al trabajar con disolventes en la industria de pinturas).

Los materiales grafénicos han demostrado capacidad para lograr cubrir el rango de conductividad; pudiendo fabricar composites antiestáticos con un menor porcentaje de carga de GRM y de muy elevada conductividad (>10 S/m) cuando se incrementa la cantidad de material grafénico en la matriz.

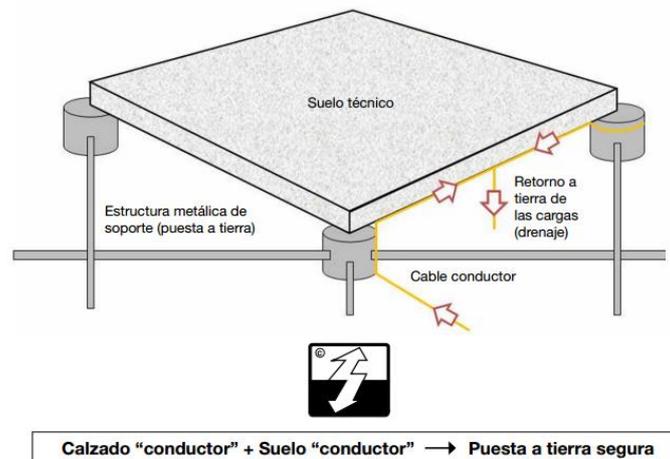


Figura 55. Representación de un suelo técnico y su mecanismo para disipar la carga electrostática.¹⁷³

Dado el alto valor de conductividad eléctrica intrínseca del grafeno (se han determinado valores de ~ 6.000 S/cm en láminas suspendidas de grafeno preparado mediante métodos de exfoliación mecánica), la preparación de composites poliméricos de alta conductividad eléctrica es una de las propiedades que más atraen e interesan.¹⁷⁴

Dentro de los materiales de grafeno, los mejores candidatos para su empleo en composites de elevada conductividad eléctrica son los grafeno multicapa o *mutilayers* de elevado tamaño lateral y el óxido de grafeno altamente reducido. Las dimensiones físicas de las partículas juegan un papel muy importante.¹⁷⁵ Además, debemos tener en cuenta las posiciones defectivas, que generan una resistencia al movimiento electrónico. La reducción del óxido de grafeno en atmósfera protegida a temperaturas entre 1.500 y 2.000°C ¹⁹ (o superiores) permite obtener materiales y composites con más elevada conductividad eléctrica.¹⁷⁶

La conductividad eléctrica en el composite va a depender de, tanto la conductividad intrínseca del material grafénico, y por lo tanto de sus defectos, relación sp^2/sp^3 , etc.; como de la dispersión en la matriz, distancia entre partículas, etc.

En la Figura 56 se muestra un esquema de los diferentes componentes que influyen en el transporte eléctrico en un composite.

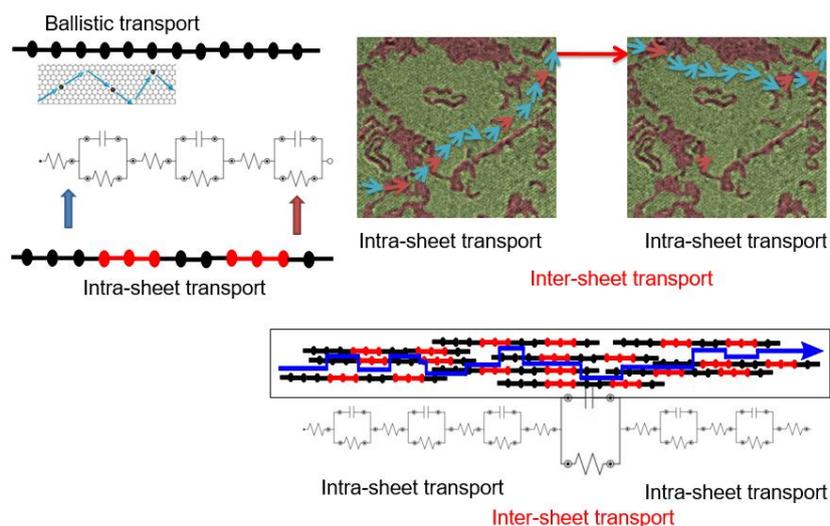


Figura 56. Esquema de los dos tipos de resistencias que se encuentran dentro de un composite; dentro de la propia lámina debido a defectos estructurales (zonas rojas), y entre dos láminas (zona rica en matriz).

El transporte dentro de la lámina de grafeno o intra-sheet, presentará islas en las que la grafitización es elevada (grafeno intacto) y podría llegar a presentar transporte balístico, y zonas en la que se presentan vacantes, hibridación sp^3 y clúster de defectos estructurales en los que la conductividad será significativamente menor. El tipo de material grafénico y la conductividad intrínseca del mismo será el que determine el transporte dentro de la lámina; por ejemplo un mayor contenido en oxígeno en un rGOx dará lugar a una mayor resistencia dentro de la capa grafénica. El segundo componente que influirá en el transporte eléctrico será el transporte entre láminas. El transporte entre láminas se puede esquematizar como el salto de los electrones de una lámina de grafeno a la siguiente. En nuestro caso, al emplearse matrices poliméricas, el transporte entre láminas será determinante en la conductividad final de los composites, ya que en todos los casos que se han estudiado en esta memoria, las matrices son aislantes de la corriente eléctrica. Tanto la interacción de los materiales grafénicos, como la distancia entre las capas de grafeno, en el que influirá el % de carga y el grado de aglomeración, serán determinantes en la contribución del transporte entre capas.

Durante la preparación de los composites debe tenerse en cuenta que los GRM pueden sufrir una disminución del tamaño lateral debido al procesado, enrollamientos, aglomeración o producirse el arrugamiento de las láminas. Esto afecta negativamente a la conductividad. Cuanto mayor relación de aspecto presenta el material grafénico, más complicado es lograr una correcta dispersión, debido a la reaglomeración y los enrollamientos.¹⁸⁰ La adición de cargas conductoras, como el grafeno, consigue formar en los polímeros una red que produce un aumento significativo en la conductividad eléctrica. El material debe distribuirse de manera que el movimiento de electrones no se vea afectado por la matriz.

Existen varios modelos propuestos para describir la conductividad eléctrica de composites poliméricos, como se muestra en la Figura 57.^{177,178}

La consideración de factores como la fracción volumétrica, la forma y relación de aspecto de la carga¹⁷⁹ o su orientación es muy importante para que el modelo sea eficaz y robusto (ver Figura 58). Dentro de los modelos

propuestos, uno de los más aceptados es el Modelo Efectivo del Medio (denominado GEM por sus siglas en inglés; *General Effective Media*).

Table 1 – Description of electrical conductivity model for high CPC materials.		
Modelling	Model equation	Ref
General effective media (GEM)	$\frac{(1-\varphi)\left(\frac{\sigma_1-\sigma_m}{\sigma_1+A\sigma_m}\right)^{\frac{1}{n}} + \varphi\left(\frac{\sigma_2-\sigma_m}{\sigma_2+A\sigma_m}\right)^{\frac{1}{n}}}{\sigma_1+A\sigma_m} = 0$	[13,24]
Modified additive model	$\log(\sigma) = \log(\sigma_m) + \sigma_p(\phi - \phi_c)^{G/(\phi-\phi_c)^n} + \sigma$	[19]
Modified fibre contact model	$\sigma_c = \sigma_m + \left[\frac{\sigma}{\sigma_m}\right]^{\frac{1}{n}} \left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^{\frac{1}{n}} (\cos^2 \theta)^{(\phi_{overall}/\sigma_f X)}$	[11,30]
McLachlan's model (imaginary value)	$\frac{(1-\varphi)\left(\frac{\sigma_m-\rho_f}{\rho_m+\rho_f}\right)^{\frac{1}{n}} + \varphi\left(\frac{\sigma_m-\rho_f}{\rho_m+\rho_f}\right)^{\frac{1}{n}}}{\rho_m^{\frac{1}{n}} + ((1-\phi_c)/\phi_c)\rho_f^{\frac{1}{n}} + \rho_m^{\frac{1}{n}} + ((1-\phi_c)/\phi_c)\rho_f^{\frac{1}{n}}} = 0$	[27]
Statistical-thermodynamic model	$\sigma_m = \sigma_p + \frac{\sigma_f - \sigma_m}{1 + \exp[-(\varphi - FCP)/w]}$	[27]
Scarlsbrick model	$\frac{\sigma_c}{\sigma_f} = \varphi X \varphi \left[\exp(\varphi^{-2}) \right] X C^2$	[23]
Percolation theory equation	$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c)[(\phi - \phi_c)/(F - \phi_c)]^t$	[21]
Model of Bruggeman	$\sum_i \varphi_i \int_0^1 \frac{dL}{S_i + L} = 0 \quad S_i = \sigma_{eff} / (\sigma_i - \sigma_{eff})$	[16]
Effective medium model	$(1 - \varphi) \frac{\sigma_1 - \sigma_{effective}}{\sigma_1 + 2\sigma_{effective}} + \varphi \frac{\sigma_2 - \sigma_{effective}}{\sigma_2 - 2\sigma_{effective}} = 0$	[14]
'Pseudo-affine' deformation model	$\tan \theta = \frac{\lambda_x}{\lambda_c} \tan \theta' \left[\frac{1 + \left(\frac{\lambda_y}{\lambda_x}\right)^2 \tan^2 \varphi}{(1 + \tan^2 \varphi)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \tan \theta = \frac{\lambda_y}{\lambda_c} \tan \theta'$	[31]
Fibre contact model (FCM)	$\sigma_{c, longitudinal} = \frac{\pi d^2 \rho_f X}{4 \phi_p d_c \cos^2 \theta}$	[32]

$\sigma, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_c, \sigma_m, \sigma_f$: conductivity, ρ, ρ_f, ρ_m : resistivity, X : function number of contact, d, d_c : diameter, l : length, φ, φ' : volume fraction, θ, θ' : orientation angle, ϕ, ϕ_p, ϕ_c : percolation threshold, $\lambda, \lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$: elongation deformation, θ' : original orientation angle, L : spheroid depolarization factor, $\varphi(L)$: positive shape-distribution function, F : packing factor, t : critical exponential, C : geometric factor (function of φ), PCP : volume fraction of the filler in the midpoint of percolation, w : width of percolation, X : factor of fibre contact number, G, A, n : constant.

Figura 57. Modelos teóricos para el cálculo de conductividad eléctrica de composites conductores.¹⁷⁷

Además de las propiedades de la carga empleada (relación de aspecto, orientación) hay otros factores que influyen en la conductividad eléctrica de los composites, como son la polaridad del polímero, su viscosidad y su cristalinidad;¹⁸⁰ y por supuesto, el método de preparación (Figura 52).

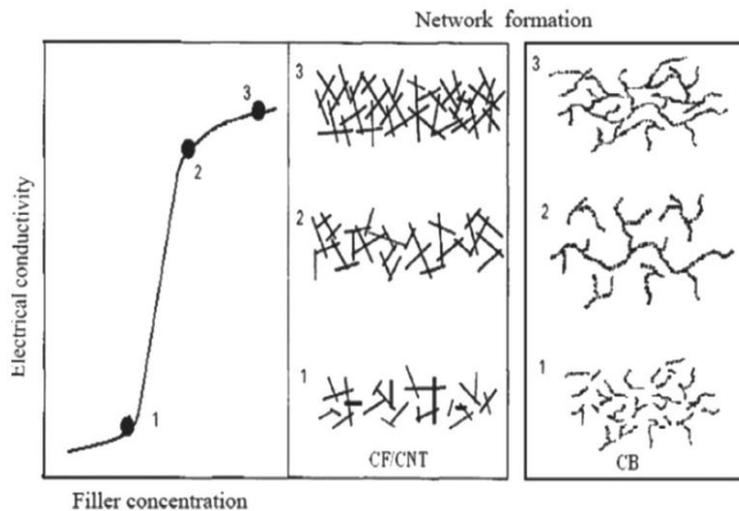


Figura 58. Conductividad eléctrica de composites según la red formada por las partículas de carga y su morfología. El punto 1 es anterior a la percolación, 2 en el límite de percolación y 3, superado.¹⁷⁷

Se define como umbral o límite de percolación a la mínima cantidad de carga o refuerzo necesaria para producir un camino conductor a través del material¹⁸¹. Existen diferentes modelos propuestos para determinar este umbral (como el de Fournier)¹⁸² pero el más aceptado es la teoría de la percolación,¹⁸³ que puede resumirse en la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = \sigma_o (\varphi_{gr} - \varphi_c)^t$$

Ecuación 3. Ley de percolación universal.

Donde φ_{gr} y φ_c son la fracción volumétrica de grafeno en el composite y la fracción volumétrica necesaria para alcanzar la percolación; σ_c y σ_o corresponden con las conductividades del composite y la conductividad del material grafénico empleado, respectivamente. El factor t depende de la dimensionalidad del sistema; y su valor se considera entre 1 y 2 cuando se trata de sistemas de dos dimensiones y entre 2-3 cuando es tridimensional;^{184,185} en concreto $t \sim 1,33$ y $t \sim 2$, respectivamente.¹⁸⁶

En un composite matriz-grafeno, se pueden estudiar los mecanismos de transporte, para lo que se aplica la ecuación de Mott.

$$\sigma(T) = \sigma_o e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma}$$

Ecuación 4. Ecuación de Mott.

Donde T es la temperatura de trabajo, y T_0 y σ_o se consideran constantes. El factor exponencial γ o *exponente del Hopping de Rango Variable (VRH, variable range hopping)* determinará la dimensionalidad del composite (D), de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{1}{D + 1}$$

Ecuación 5. Dependencia del factor exponencial en función de la dimensionalidad del composite (D).

Los posibles valores para γ son 1/4 para un sistema 3D Mott-VRH, 1/3 para 2D Mott-VRH, 1/2 para 2D Efros-Shklovskii VRH y 1 para un mecanismo de transporte térmicamente activado tipo Arrhenius.

Cuando se preparan composites habitualmente el modelo que sigue es un modelo 3D-Mott, como por ejemplo en composites de nanotubos de carbono¹⁸⁷ o de grafito.^{188,189}

En el caso de materiales grafénicos depositados de forma desordenada se ha observado que siguen un modelo 2D-Mott.^{190,191} Los modelos 2D-Mott se observan preferentemente a bajas temperaturas.¹⁹²

Por tanto, en composites tridimensionales a moderada temperatura, es de esperar un mecanismo 3D-Mott, siendo la ecuación aplicable:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}}$$

Ecuación 6. Ecuación de Mott aplicable a composites con mecanismo 3D-Mott.

Con el objetivo de dotar a los polímeros de elevada conductividad eléctrica, se han empleado a lo largo de las últimas décadas diferentes cargas conductoras, además de las especies carbonosas. Destacan las nanopartículas metálicas, por ejemplo de cobre; los nanohilos de plata, y los discos de aluminio.

El umbral de percolación al emplear estos materiales varía según sean sus características; algunos ejemplos que se encuentran en la bibliografía recogen datos de percolación con 0,04% en peso al emplear nanohilos de plata, por ejemplo en PC.¹⁹³

En comparación con otras cargas carbonosas, existen modelos teóricos que predicen que las estructuras enrolladas, como los nanotubos, presentan un umbral de percolación igual a la mitad del necesario para partículas de geometría discoidal.¹⁹⁴ Sin embargo, es posible encontrar ejemplos en los que se observan umbrales de percolación menores empleando materiales grafénicos. Los TRGO que poseen una elevada relación de aspecto han logrado umbrales de percolaciones menores que los CNTs; por ejemplo, un óxido de grafeno reducido térmicamente, de aproximadamente 600 m²/g de área superficial logra menor umbral de percolación (a partir de 0,5%_v) en LLDPE.¹⁹⁵

En una comparación de diferentes composites termoplásticos preparados mediante mezcla en estado fundido,¹⁹⁶ los umbrales de percolación más bajos

son los que se obtienen con TRGO, a excepción de los composites de PC, donde se obtienen los mismos resultados con nanotubos, negro de humo y TRGO (Tabla 1).

Polymer	Percolation threshold from electrical resistivity [wt.-% TrGO]		
	TrGO	CB	MWCNT
SAN	4.0	4.0	12.0
PC	2.5	2.5	2.5
iPP	<5	<10	<5
PA6	7.5	9.0	12

Tabla 1. Umbrales de percolación en diferentes matrices.¹⁹⁶

Sin embargo, se encuentran otros ejemplos donde los CNTs logran umbrales de percolación menores y mayor conductividad;¹⁹⁷ por lo que no es posible determinar cuál de las dos cargas es más efectiva, ya que depende de múltiples factores. Si no que es absolutamente necesario considerar factores clave como el tipo de material grafénico y sus características,¹⁹⁸ la matriz que se emplea¹⁹⁹ y el tipo de procesado. Por ejemplo, el procesado de CNTs en matriz epoxi muestra diferencias respecto de la velocidad de dispersión,²⁰⁰ observando que los procesos a baja velocidad logran conductividad de varios órdenes de magnitud mayor debida a la formación de grandes aglomerados.

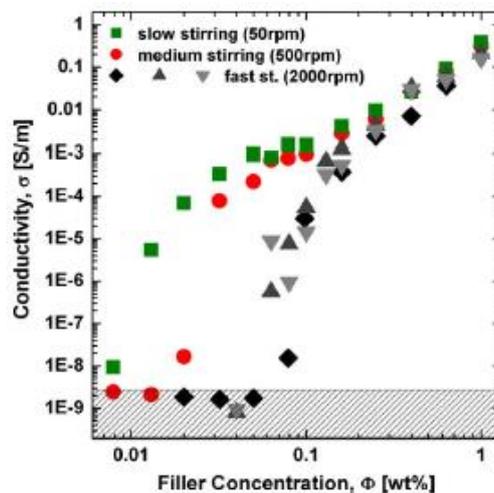


Figura 59. Representación logarítmica de la conductividad eléctrica de MWCNTs frente al porcentaje en peso según tres procedimientos de dispersión a baja (50 rpm), media (500 rpm) y alta (2000rpms).²⁰⁰

Este efecto es notable a bajos porcentajes de carga (previos a la percolación); sin embargo se diluyen cuando se trabaja por encima del umbral de percolación (Figura 59). En esta memoria se presentan los resultados de composites de matriz epoxi con varios GRMs a diferentes cizallas (Capítulo 5).

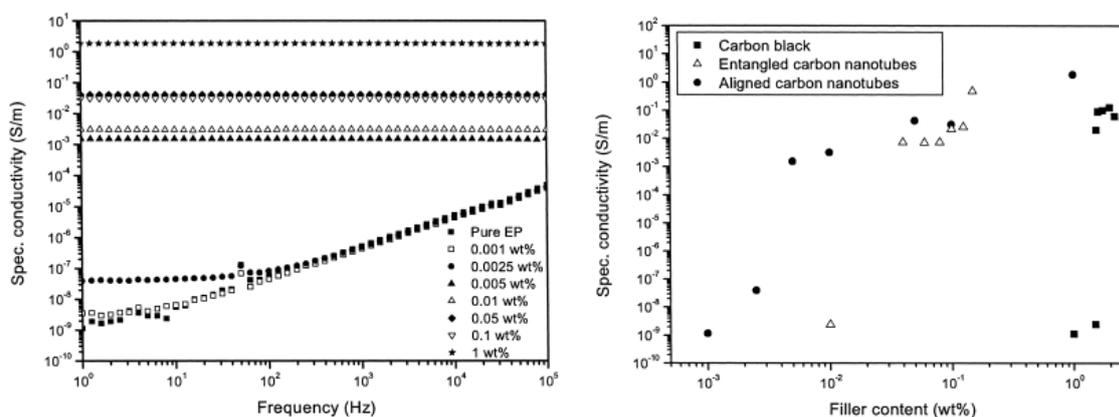


Figura 60. Izquierda, representación logarítmica de la conductividad específica de los composites epoxi en función del porcentaje en peso de los CNTs; derecha, curvas de percolación de composites epoxi con CNTs alineados (puntos), distribuidos al azar (triángulos) y negro de humo (cuadrado).¹⁸⁵

Los umbrales de percolación más bajos que se pueden lograr con CNTs son aquellos en los que las nanopartículas se encuentran orientadas dentro de la matriz; logrando formar una red para lograr el paso de la corriente con sólo 0,0025% en peso de nanotubos de carbono.¹⁸⁵ Mientras que la distribución aleatoria de las partículas necesita alrededor del 0,05% en peso.²⁰²

En el caso de termoestables, como la resina epoxi, existe una ventaja muy importante respecto a los CNTs: el menor aumento de viscosidad que el grafeno produce en la matriz.¹⁹⁷ Este efecto está relacionado con la morfología de los nanotubos. Los estudios reológicos indican que para la misma fracción volumétrica de carga, el incremento de la viscosidad aparente de una dispersión incrementa según la morfología de las partículas empleadas en el siguiente orden:²⁰¹

tubos>discos>cubos>esferas

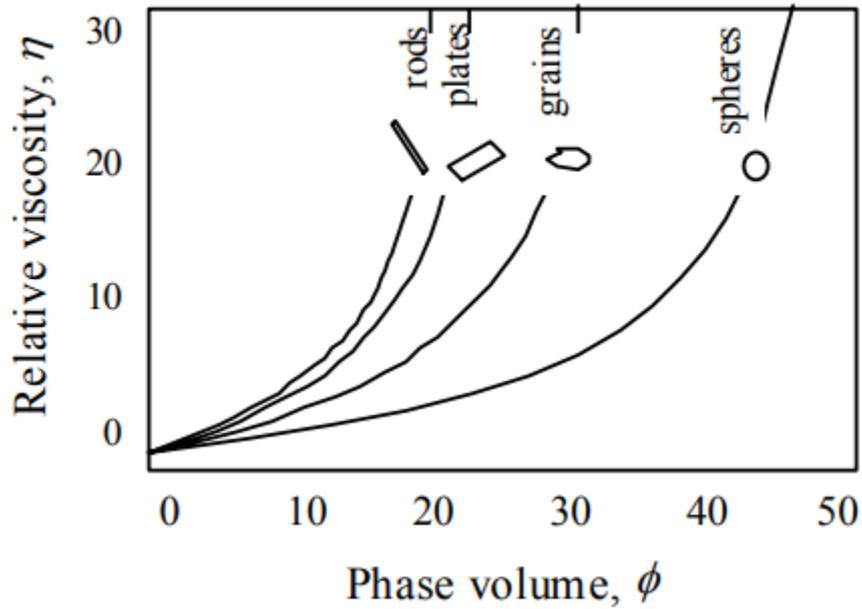


Figura 61. Viscosidad en función de la fracción volumétrica según la forma de las partículas dispersas.²⁰¹

Los nanotubos producen el aumento de viscosidad de forma muy significativa desde porcentajes de carga muy bajos, lo cual afecta a la procesabilidad de la resina; tanto que puede llegar a ser no procesable a nivel industrial, y por tanto, no aplicable.

La Figura 62 muestra que el umbral de percolación eléctrico (0,04%_m) se alcanza después de la percolación reológica (0,1%_m).²⁰⁰

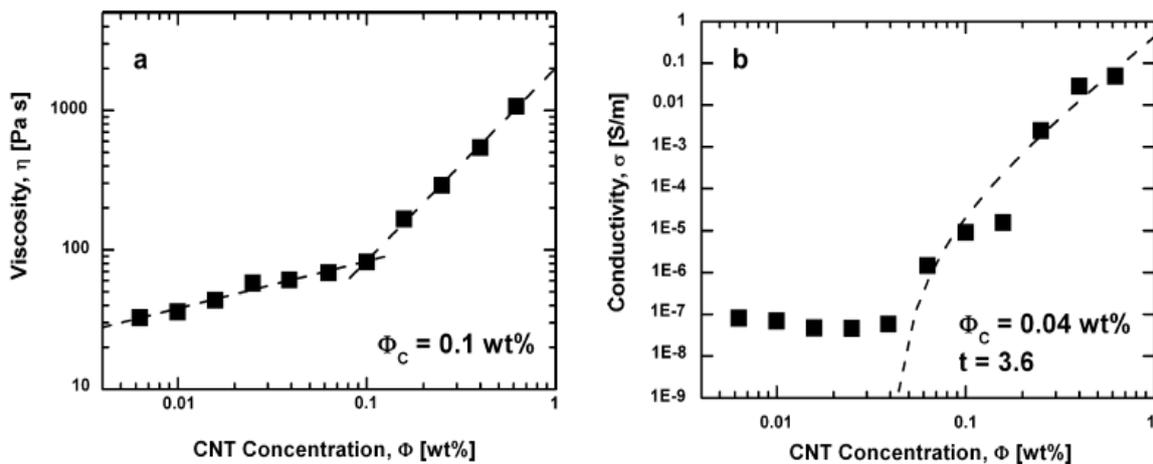


Figura 62. Medida de la viscosidad y conductividad eléctrica de dispersiones epoxi en función del porcentaje de MWCNTs, previo a su polimerización.²⁰⁰

Uno de los umbrales de percolación más bajos que se encuentran en la bibliografía en el caso de resinas epoxi ha sido conseguido en aplicaciones en capa fina, preparadas mediante recubrimiento (*spin coating*) de superficie,²⁰² con apenas el 0,05% en volumen para alcanzar el umbral de percolación,²⁰³ como muestra la Figura 63. Cabe destacar que en estos composites, las dispersiones suelen prepararse mediante mezclado en disolución, empleando disolventes en los que el grafeno logre una mejor dispersión.

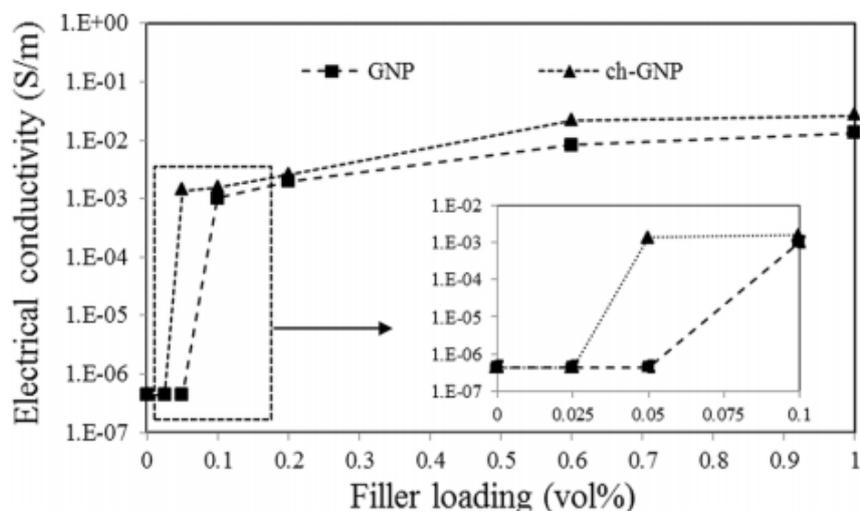


Figura 63. Curvas de percolación de composites en capa fina de resina epoxi con nanoplatelets de grafito dispersados directamente en la matriz (GNP) o en cloroformo (chGNP), para los que se determina un umbral de percolación de 0,05% en volumen.²⁰³

Además de los CNTs, los negros de humo o *carbón black* (CB) se han empleado en múltiples matrices para la obtención de composites conductores; y en la actualidad es el material conductor más empleado en la industria. Cabe destacar que existen en el mercado numerosos tipos de negros de humo; que presentan diferentes propiedades, lo que influye directamente en la conductividad eléctrica de los composites.

La Figura 64 muestra la comparación entre CB y CNTs en composites de caucho estireno-butadieno (SBR); cabe destacar que los negros de humo son aditivos muy empleados en la industria del caucho. Los autores sitúan el umbral de percolación de los composites con CB en el 6%v, mientras que en el caso de los nanotubos es de 1,7%v;²⁰⁴ debido a la mayor relación de

aspecto (Figura 65) y la posible formación de agregados de los nanotubos dentro de la matriz, posibilitando la formación de un camino conductor de la corriente.

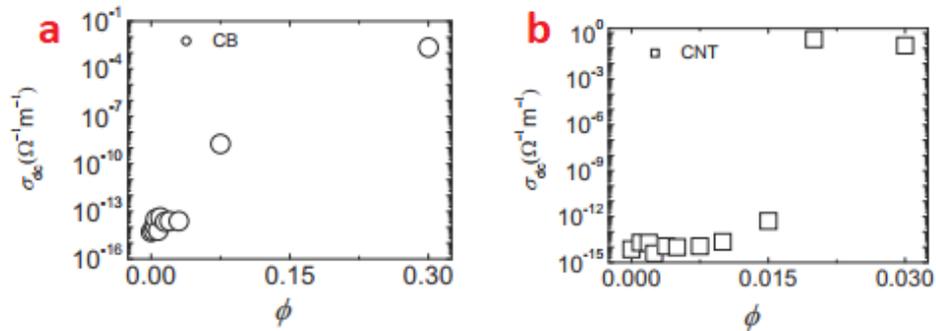


Figura 64. Conductividad eléctrica de composites de SBR frente a la fracción de carga de negro de humo (a) y CNTs (b).²⁰⁴

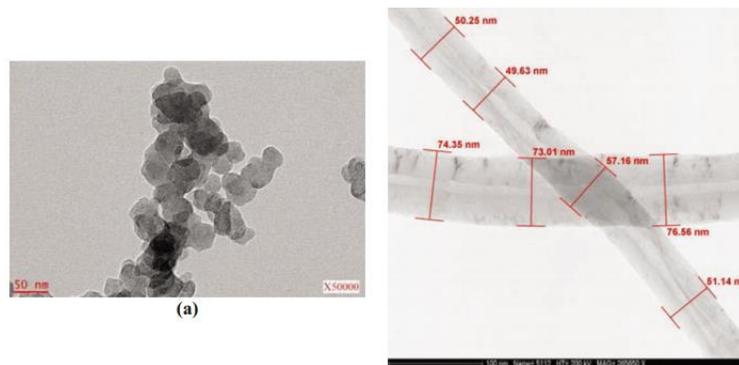


Figura 65. Micrografías de TEM de CB (a) y CNTs (b).²⁰⁴

También hay descritos en la bibliografía procedimientos basados en la mezcla de varios tipos de cargas carbonosas; como CB y CNTs; con el objetivo de maximizar la conductividad eléctrica del composite, gracias a las diferentes morfologías de ambos (Figura 66).²⁰⁵

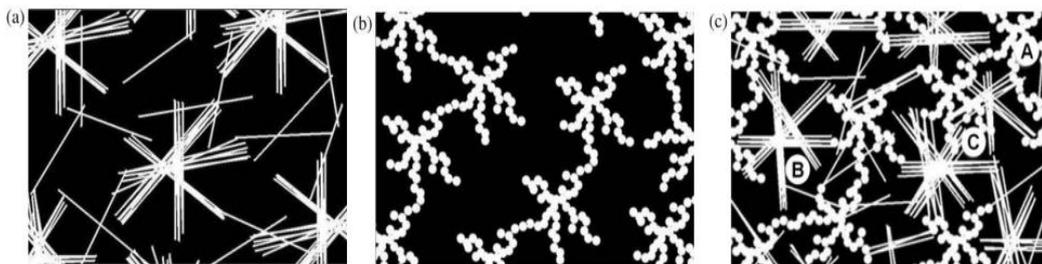


Figura 66. Diagramas propuestos para la conducción en función de la morfología de las cargas: a) CNTs; b) CB y c) mezcla de ambos.²⁰⁵

1.6.2. Conductividad térmica

El valor de conductividad térmica de los materiales poliméricos varía en función del peso molecular, los grupos que contienen y el proceso de síntesis o polimerización empleado, entre otros factores. Sin embargo, la mayoría de ellos presentan valores de conductividad térmica entre 0,06 y 0,40 W/mK;¹⁹⁸ lo que los convierte en aislantes térmicos o materiales de muy baja conductividad,²⁰⁶ e impide o limita su uso en aplicaciones donde se requiere cierta capacidad conductora térmica, o al menos, de disipación del calor.

Una de las áreas de mayor demanda de materiales poliméricos que presenten conductividad térmica son la electrónica, componentes, recubrimientos,²⁰⁷ el desarrollo de materiales compactos, disipadores de calor de bajo peso y facilidad de producción; cada vez más buscados por los sectores industriales para sustituir a los metales.

Para dotar de conductividad térmica a los materiales poliméricos se han preparado composites con cargas que presentan elevada conductividad térmica; en su mayoría de naturaleza metálica, cerámica o de base carbonosa.

Conductividad térmica			
Carga	Naturaleza	λ (W/mK)	Densidad (g/mL)
Aluminio	Metálico	234	2,7
Cobre		386-400	8,9
Plata		417-427	10,5
Oro		315	19,32
Plomo		30	11
Molibdeno		142	10,22
CNTs		Carbonosa	1000-4000
Fibras de carbono	10-1000		~2,2
Grafito	2000-6000		2,2
Grafeno	100-500		~2,2
Diamante	2000		3,51
Nitruro de aluminio	Cerámica	100-319	3,3
Óxido de berilio		230-330	3
Nitruro de boro		185-400	2,1
Carburo de silicio		270	3,3

Tabla 2. Valores teóricos de conductividad térmica intrínseca de algunas de las cargas más empleadas para la preparación de composites de elevada conductividad térmica.^{206, 208}

La Tabla 2 muestra rangos de valores de conductividad térmica de algunos de los materiales más empleados, así como su densidad; destacando los elevados valores de CNTs y materiales grafénicos; lo que los convierte en buenos candidatos para la preparación de composites en los que se busca elevar la conductividad térmica de la matriz.

Sin embargo, los composites de grafeno no suelen presentar conductividad térmica elevada, como ocurre con la conductividad eléctrica. Esto se debe a que la relación de conductividad intrínseca grafeno-polímero es muy superior en el caso de las propiedades eléctricas que en el caso de las térmicas (10 órdenes de magnitud; Ecuación 7 y Ecuación 8).

$$\frac{\lambda_{grafeno}}{\lambda_{matriz polimérica}} \sim \frac{2000 \text{ W/mK}}{0,2 \text{ W/mK}} \sim 10.000$$

Ecuación 7. Relación entre la conductividad térmica de la lámina de grafeno y la matriz polimérica.

$$\frac{\sigma_{grafeno}}{\sigma_{matriz polimérica}} \sim \frac{7000 \text{ S/m}}{1 * 10^{-12} \text{ S/m}} \sim 7 * 10^{15}$$

Ecuación 8. Relación entre la conductividad eléctrica de la lámina de grafeno y la matriz polimérica.

La otra característica que limita el aumento de conductividad térmica en los composites es el mecanismo por el cual tiene lugar la transferencia de calor. Mientras que la conductividad eléctrica se debe al movimiento de los electrones, la transferencia de calor en un sólido no metálico se realiza a través de las vibraciones de la red cristalina. Los átomos de una parte del sólido que están vibrando más energíicamente, transfieren esa energía hacia los átomos vecinos con menor energía. La propagación de ondas por la red atómica, de energía cuantizada, es lo que se conoce como fonones.²⁰⁹ La diferencia entre los valores de conductividad térmica que se espera que teóricamente presenten los composites con los obtenidos experimentalmente puede estar causada, al menos en parte, por la aparición de resistencias, relacionadas con el diferente comportamiento de los fotones en la matriz y las partículas conductoras; que a su vez se debe a la densidad y ordenamiento atómico de cada material.

Además, la interfase entre la carga y la matriz tiene gran importancia, ya que un contacto débil se traduce en una resistencia térmica; suponiendo un obstáculo para el flujo de calor. La resistencia térmica estimada, tanto teórica como experimentalmente, se ha fijado en $10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$,²¹⁰ correspondiente a la resistencia de una lámina de polímero de espesor de 10 nm.

Existen dos modelos teóricos que estiman los límites superior e inferior de conductividad térmica de los composites. El primero de ellos, denominado en el término inglés rule-of-mixtures, o modelo paralelo; asume que cada fase del composite contribuye a la conductividad térmica independientemente de las demás, en función de la fracción volumétrica que contenga; lo que se expresa de acuerdo con la Ecuación 9:

$$\lambda_c = \lambda_p \phi_p + \lambda_m \phi_m$$

Ecuación 9. Conductividad térmica según el modelo paralelo.

Donde λ_c , λ_p , y λ_m son las conductividades térmicas del composite, las partículas y la matriz; y ϕ_p y ϕ_m son las fracciones volumétricas de la carga y la matriz, respectivamente.

Este modelo asume que los materiales conductores térmicos se orientan en la dirección del flujo de calor.

El segundo modelo asume que las cargas conductoras térmicas se orientan de manera perpendicular al flujo de calor, y se expresa mediante la Ecuación 10:

$$\lambda_c = \frac{1}{\left(\frac{\phi_m}{\lambda_m} + \frac{\phi_p}{\lambda_p}\right)}$$

Ecuación 10. Conductividad térmica según el modelo perpendicular.

Además de éstos, hay otros modelos propuestos, de mayor complejidad que tienen en cuenta factores como la geometría de las cargas, el grado de dispersión/reaglomeración y su orientación en la matriz.^{210,211,212} Como muestra la Figura 67, los resultados experimentales se alejan en gran medida de las predicciones del modelo paralelo, y permanecen más cercanas al modelo en serie, sobre todo para partículas de baja relación de aspecto.

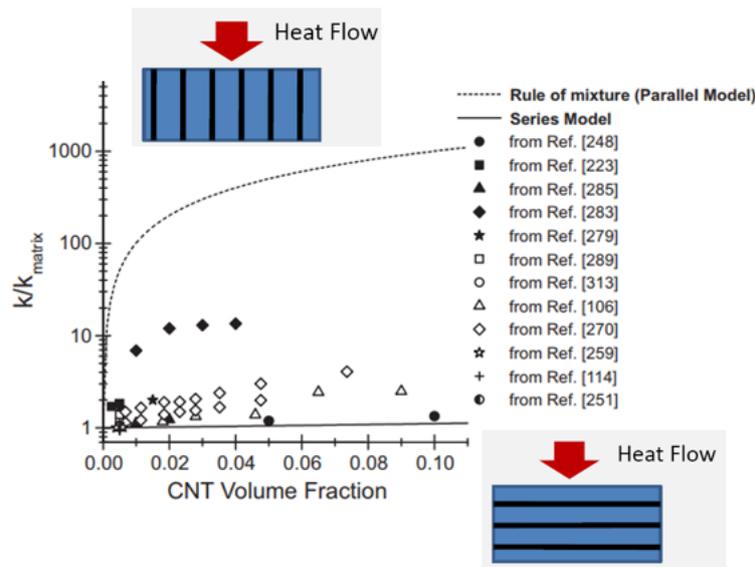


Figura 67. Representación gráfica de resultados experimentales publicados en diversos trabajos de investigación en comparación con las predicciones de los modelos paralelo y en serie.²¹¹

Aplicando estos modelos para materiales laminares como es el caso del grafito y grafeno; se ha obtenido la Figura 68, teniendo en cuenta las densidades y tomando como valores de conductividad térmica 200 y 2000 W/mK, respectivamente.

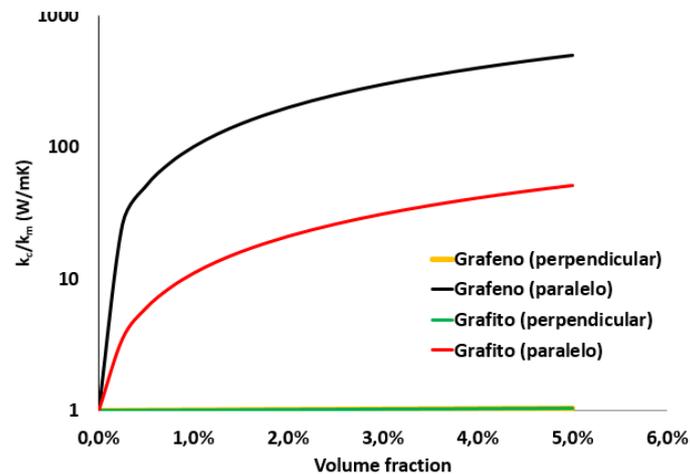


Figura 68. Representación de los modelos teóricos considerando los valores de conductividad térmica y densidad de grafito y grafeno.

Aunque como ya se ha comentado, por el momento no se han obtenido composites de elevada conductividad térmica, hay que subrayar que los diferentes materiales grafénicos empleados (grafeno multicapa, o ultra-

expandido, etc.) han logrado disminuir el porcentaje de carga empleado respecto a otros materiales como grafitos, NB, Al_2O_3 , CNTs.

Por otro lado, debe considerarse la densidad de las diferentes cargas (Tabla 2). Los metales y otras cargas inorgánicas presentan una densidad muy superior a la de los materiales carbonosos. Esto supone que la fracción molar sea mucho menor que en el caso de los materiales carbonosos al mismo porcentaje en peso.

Los materiales gráfenicos tienen valores de densidad en torno a $2,2 \text{ g/cm}^3$, por lo que se pueden obtener valores similares de conductividad térmica con un menor porcentaje en peso; lo que reduce la densidad final del composite y el peso de una pieza, útil o componente para la que se emplee dicha formulación. Esto es interesante desde el punto de vista de obtener materiales conductores o disipadores del calor y a su vez ligeros; demandados en sectores como aeronáutica y automoción. Como ejemplo, la Figura 69, compara composites que contienen nanopartículas metálicas de diferente morfología (plata, oro y cobre) con cargas carbonosas²⁰⁸ (CNTs y grafeno; empleando resultados de Balandin et al).²¹³

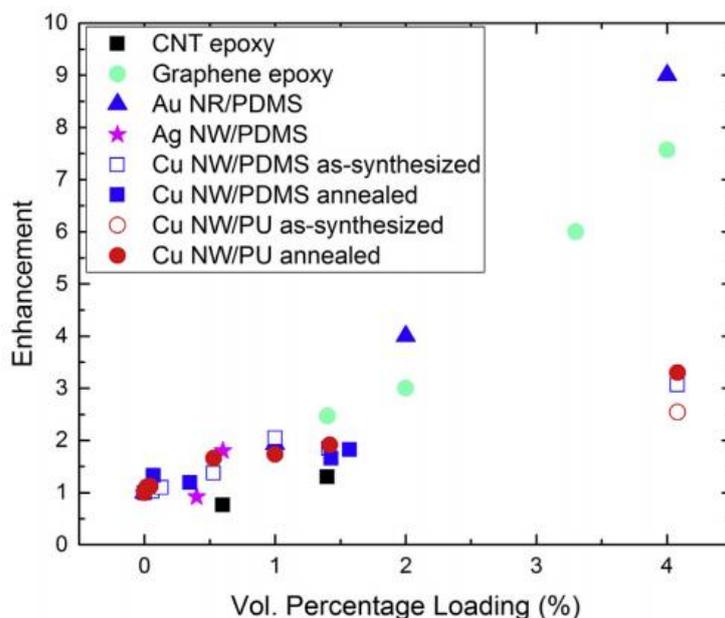


Figura 69. Incrementos de la conductividad térmica de composites de polidimetilsiloxano (PDMS) y poliuretano (PU) basados en nanopartículas de plata y cobre, comparados con CNTs y grafeno.²⁰⁸

Los resultados son mayores en el caso de las nanopartículas de oro, pero si se tiene en cuenta la densidad del oro y el material grafénico; la cantidad necesaria de oro será 9 veces mayor en peso que la de grafeno.

Dentro de los materiales carbonosos, y centrandolo en grafeno, hay varios parámetros de gran influencia en el comportamiento; entre ellos el tamaño lateral, la relación de aspecto, la concentración de defectos y el contenido en oxígeno y otros heteroátomos.²⁰⁷ Esto se ha comprobado tanto en los resultados experimentales, como mediante estudios teóricos.²¹⁴

Un estudio de la conductividad térmica intrínseca de un rGO similar al G2, aunque con menor BET, ha sido desarrollado por Fina y Gómez,²¹⁵ mostrando que al aplicar un proceso de reducción térmica en vacío a muy alta temperatura (1.700°C) se reduce el contenido en defectos y oxígeno; lo que se traduce en un mayor grado de ordenación de la estructura sp^2 y mayor conductividad térmica intrínseca. Esto demuestra la importancia de las características del material empleado para la preparación de composites. Cuando estos materiales se emplean en composites, la conductividad térmica obtenida es muy superior.

También es un factor clave la distribución de las láminas en la matriz; los fenómenos de aglomeración y/o alineación pueden dar lugar a amplias diferencias en los resultados.

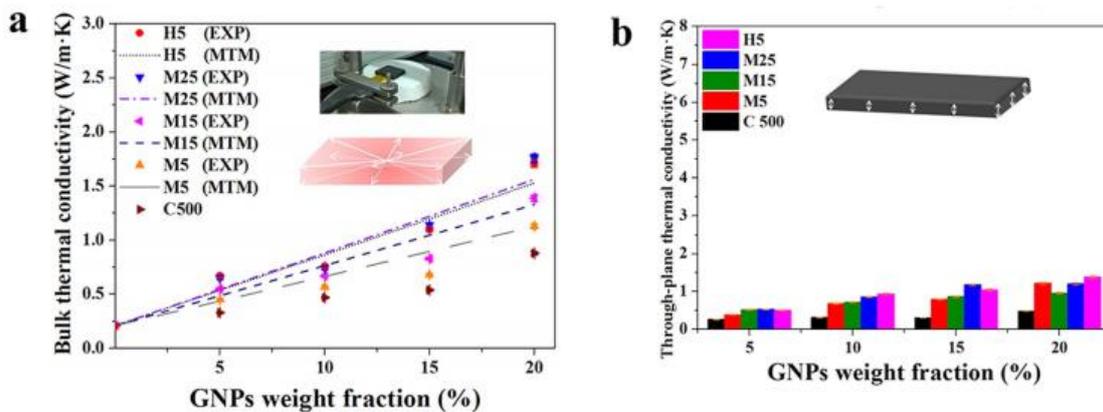


Figura 70. Gráficas que representan los resultados de conductividad térmica en plano (a) y a través del espesor (b) de composites de PC con materiales grafénicos a diferentes porcentajes de carga. En la parte a) se presentan los resultados experimentales (puntos) comparados con los valores estimados (líneas).²⁰⁷

La *Figura 70* muestra resultados de composites de PS preparados con materiales grafénicos de diferentes tamaños laterales; concluyendo que existe una influencia importante de la relación de aspecto en la conductividad térmica obtenida. Esto también ha sido demostrado en otras matrices; por ejemplo, en composites epoxi.²⁰⁷

También se encuentran ejemplos de composites en los que los autores han combinado nanopartículas carbonosas de diferentes morfologías para lograr la formación de una red entre los GRM que mejore la transmisión térmica. Se ha observado, por ejemplo, que los nanotubos de carbono ayudan disminuir la aglomeración de las láminas de los GRM en la matriz epoxi, de manera que logran incrementar el área de contacto entre la resina y las cargas carbonosas; y por tanto, la conductividad térmica. Varias publicaciones a lo largo de la última década han observado este efecto mediante estudios de microscopía electrónica, que corroboran los aumentos de conductividad; generalmente, tanto térmica como eléctrica,²¹⁶ aumentando la estabilidad térmica de los polímeros.²¹⁷

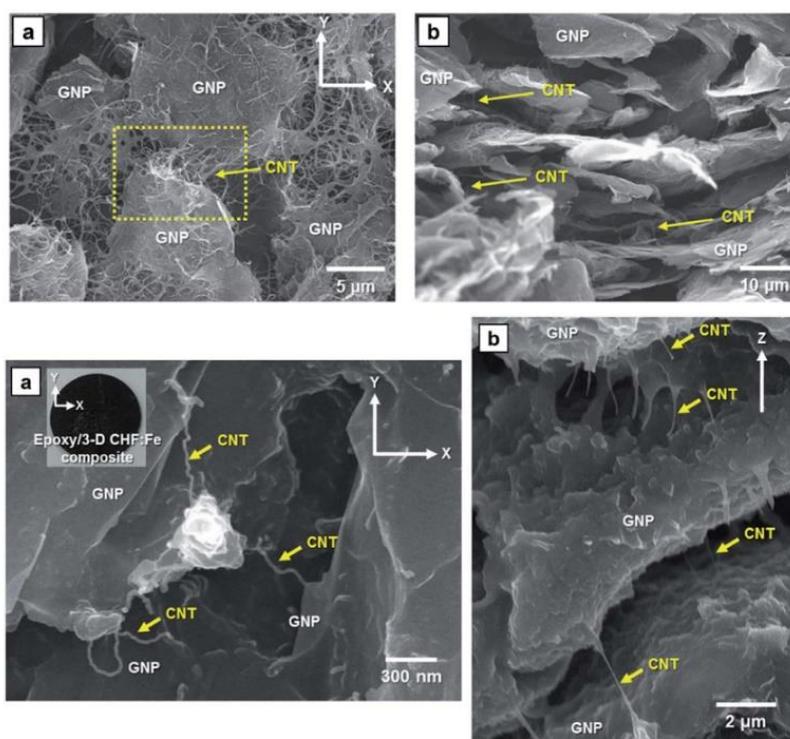


Figura 71. Micrográficas de SEM de composites epoxi que contienen GNPs y CNTs, mostrando "los puentes" que se establecen entre ambos, y que se traducen en mejoras en la conductividad térmica. ²¹⁶

Uno de los mayores valores de conductividad térmica publicado para un composite de matriz epoxi (42 W/mK) se basa en una formulación con grafito (30%_m) y grafeno (5%_m). Los autores atribuyen este resultado al elevado tamaño lateral de las partículas de grafito y a una mejora en la interfase con la matriz, gracias a la presencia del grafeno; determinando una relación grafito:grafeno de 6:1 como la óptima para obtener la mayor conductividad.²¹⁸

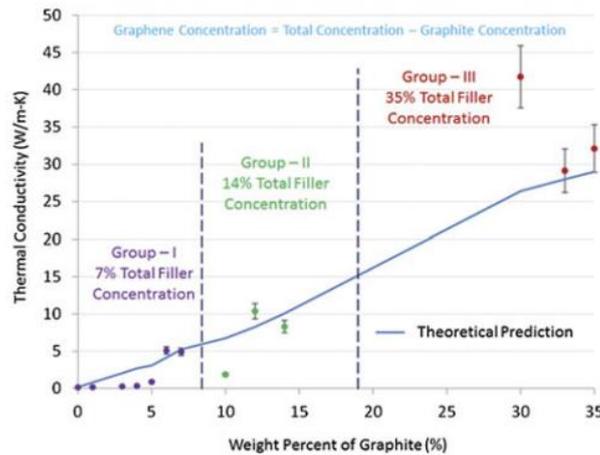


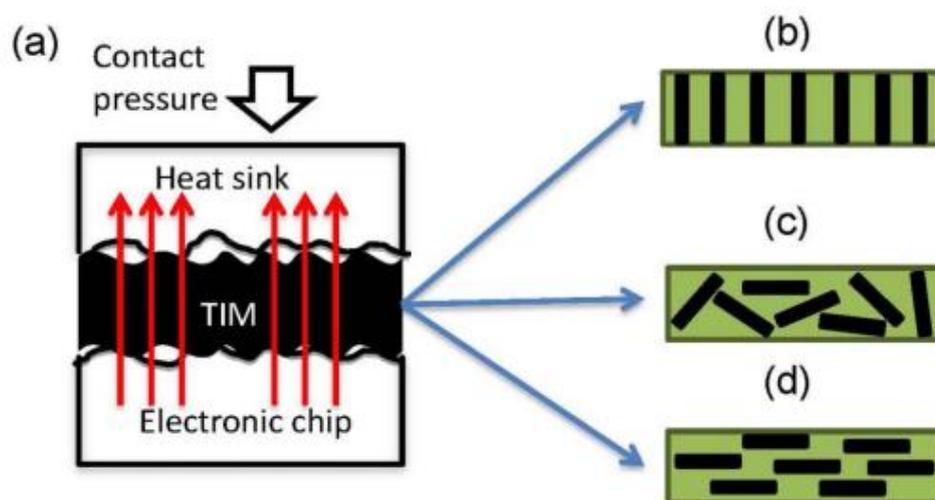
Figura 72. Comparación entre las predicciones teóricas sobre la conductividad térmica y los valores experimentales obtenidos.²¹⁸

La funcionalización de las superficies grafénicas con grupos que mejoren la compatibilidad y dispersión en la matriz es una estrategia descrita para aumentar la conductividad térmica de los composites.²¹⁹

Además de la mejora de la compatibilidad, la deposición o decoración con partículas metálicas se traduce, tanto a nivel teórico como experimental, en mejoras de la conductividad térmica, por el efecto sinérgico de ambos tipos de materiales. Los composites preparados por deposición de CNTs o grafeno sobre sustratos metálicos han mostrado mejoras significativas de los valores de conductividad térmica (ej. Ni-MWCNTs).²²⁰

La decoración de la superficie de las estructuras grafénicas o grafiticas (sp²) con otras nanopartículas cerámicas ha sido investigada con el objetivo de lograr materiales que presenten baja conductividad eléctrica mientras que la térmica sea elevada. Estas formulaciones tienen aplicaciones en componentes de dispositivos electrónicos, donde se demanda la disipación de calor que se

genera, sin que circule la corriente eléctrica en ellos,^{221,222} como esquematiza la Figura 73.



*Figura 73. a) Esquema de la disipación de calor en componentes electrónicos empleando los denominados TIM (Thermal Interface Materials) y las posibles orientaciones de las láminas de materiales grafénicos: b) perpendicular al plano, c) al azar y d) paralelo al plano.*²²¹

Cargas como óxidos de aluminio (Al_2O_3), Sílice (SiO_2), carburo de silicio (SiC) o nitruro de aluminio (AlN) logran elevar significativamente la conductividad térmica. Hay que destacar que típicamente se emplean porcentajes de carga del aditivo cerámico superiores al 40% en peso, alcanzando valores menores a 1 W/mK en la mayoría de estudios. Y sólo cuando las cargas superan el 80%_m (80% Al_2O_3 y 10%_m GO en resina epoxi) se llegan a valores de 3 W/mK.²⁰⁶ Una de las estrategias empleadas es combinar una carga carbonosa (grafito, fibra de carbono) que confieren conductividad tanto térmica como eléctrica, junto con estas nanopartículas para que reduzcan el paso de la corriente.²²¹

La Figura 74 resume algunos de los aumentos que recoge la bibliografía para composites epoxi con diferentes cargas carbonosas.^{19, 213} En el caso de los materiales grafénicos se observa una dependencia casi lineal del aumento con respecto a la fracción volumétrica de carga; en vez de un comportamiento percolativo, como sucede cuando se determina la conductividad eléctrica.

Esto se relaciona con que la percolación térmica sucede a un porcentaje de carga mayor que lo que ocurre en la eléctrica, debido a la menor diferencia en la conductividad térmica del polímero y la carga.

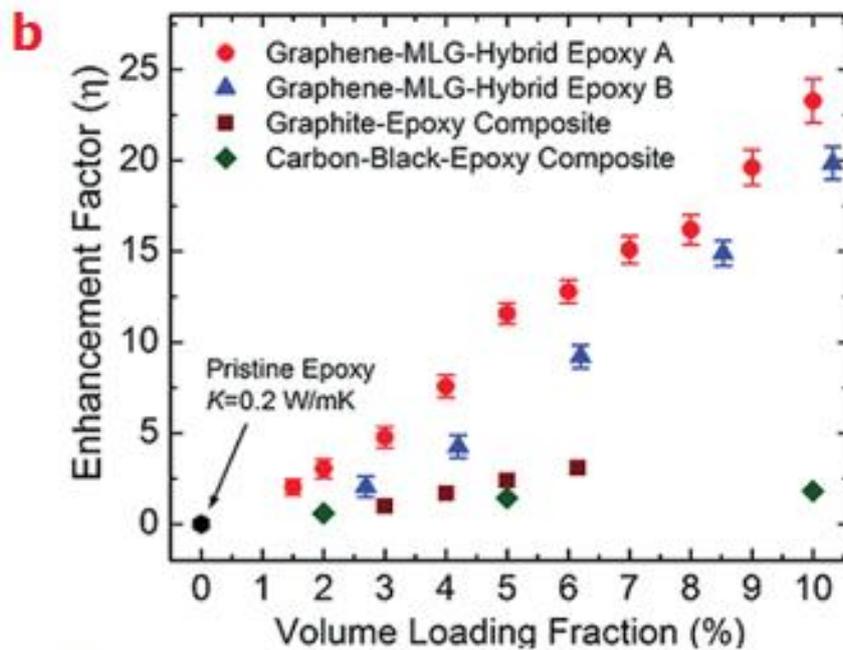
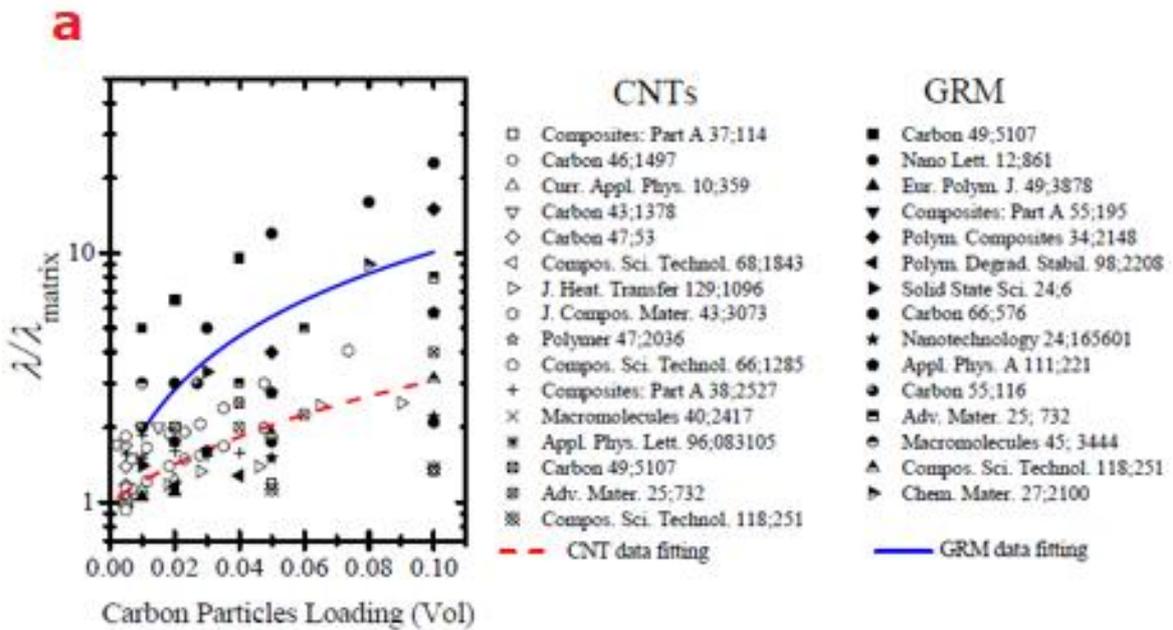


Figura 74. a) Comparativa del aumento de conductividad térmica de CNTs vs grafeno y b) Aumento de la conductividad térmica en composites de epoxi con grafeno, grafito y carbon black (expresado en tanto por uno) a diferentes fracciones volumétricas. Los autores destacan un aumento superior al 2300% en el caso de la formulación con 10%v.^{19,213}

En el caso de la matriz de PA6, se han logrado aumentos de la conductividad térmica del 112% empleando 10%_m de rGO; logrando composites de valor cercano a 0,5 W/mK.²²³

Ding et al han llevado a cabo la funcionalización de la superficie de rGO con cadenas poliméricas de PA6 de diferentes tamaños; observando que la conductividad térmica de estos composites varía según la longitud de la cadena (desde 1,8 a 7,4 nm produciendo una variación entre 0,293 y 0,265 W/mK). Cuando la longitud de la cadena polimérica es menor se reduce la resistencia térmica entre las dos fases.²²⁴

La combinación de SWCNTs y GRMs en PA6 ha permitido alcanzar un valor de conductividad térmica superior a 8W/mK cuando se emplea un 50% en peso de nanotubos y 5% de nanoplatelets.²²⁵

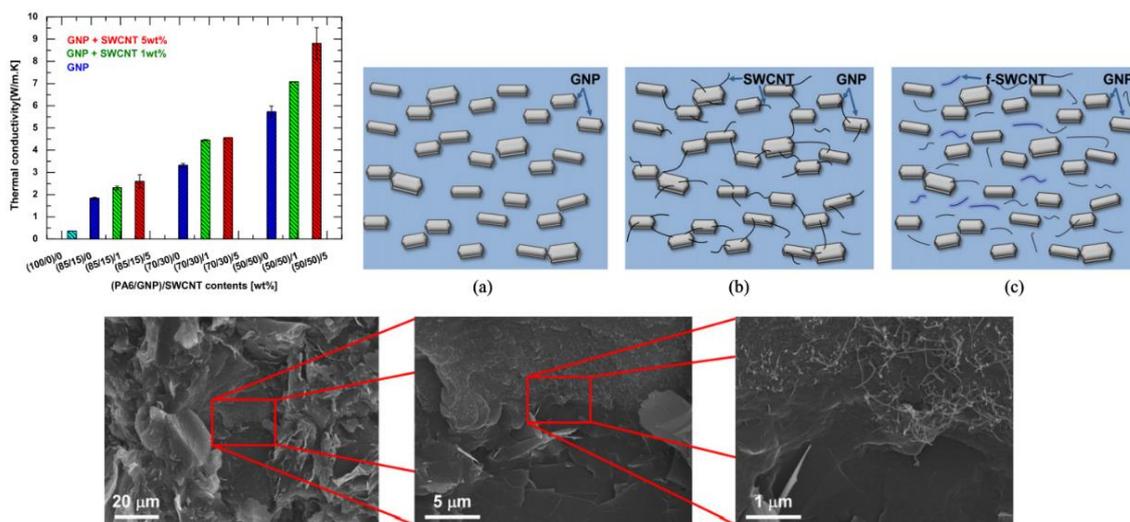


Figura 75. Resultados de conductividad térmica, distribución propuesta y micrografías de SEM de composites de PA6 con SWCNTs y material grafénico.²²⁵

Otro material empleado para el incremento de la conductividad térmica es el nitruro de boro (BN).²²⁶ Se ha obtenido efecto sinérgico entre BN y los materiales grafénicos en matrices como PS y PA6.²²⁷

La Figura 76 recoge resultados en diferentes matrices; logrando factores de aumentos (TCE) superiores al 5000% cuando se emplean porcentajes de carga superiores al 50% en volumen.

Through-plane thermal conductivity enhancement in BN-filler composites.^a

Fillers	Matrix	Thermal conductivity (W/m K)	TCE (%)	Fraction of filler	Method
BNNS	PMMA	2.6	767	12 wt%	Wet process
BNNS	Polyamide-6	2.5	948	40 wt%	Melt blending
BNNS	Polystyrene	1.1	1375	67 vol%	In situ grafting approach
f-BNNS/g-graphene	Polyimide	2.1	1515	50 wt%	Surface functionalization
BNNS	Epoxy	3.6	1700	42.8 vol%	Wet process
BNNS	Epoxy	6	2900	40 wt%	Biomass-directed synthesis of BNNSs
BNNS/HBP	Epoxy	9.81	4057	50 vol%	Surface functionalization
NF-BNNS	PMMA	10.2	3300	68 vol%	Surface functionalization and wet process
	PBT	11	5138	70 vol%	
BN	Epoxy	10.3	5050	57 vol%	Surface treatment
BN micro-platelets	Epoxy	9	4400	44 vol%	

^a BNNS represent boron nitride nanosheets; f-BNNS represent coupling agent-functionalized boron nitride nanosheets; g-graphene represent glycidyl met graphene; HBP represent hyperbranched aromatic polyamide; NF-BNNS represent noncovalently functionalized boron nitride nanosheets; PMMA repr methacrylate; PBT represent polybutylene terephthalate.

Figura 76. Conductividad térmica a través del plano de composites preparados con diferentes grados de nanoláminas de nitruro de boro (BNNS).²²⁶

1.6.3. Resistencia a la llama

Flamabilidad de polímeros

Para crear materiales resistentes a la llama es necesario comprender qué ocurre cuando un polímero se ve bajo la acción del fuego.

Lo primero que debe tenerse en cuenta es el aumento de la temperatura de la matriz por una fuente de calor externa. Este hecho provoca roturas en los enlaces de las cadenas poliméricas, reduciendo su peso molecular y causando un cambio en las propiedades mecánicas y físicas; dando lugar a reblandecimiento y fundido del polímero.

A partir de una temperatura dada, se produce la ruptura de un gran número de enlaces, obteniéndose moléculas de menor tamaño y peso molecular, que comienzan a liberarse de la matriz en forma gaseosa; estas moléculas se denominan *combustible*. La presencia de *oxígeno (comburente)* hace que estas moléculas se oxiden y ardan, produciendo llamas, calor y gases de combustión (ver Figura 77). Cuando el proceso continúa y aumenta el *calor liberado*, las reacciones de descomposición ocurren en fase sólida y se genera aún más calor.

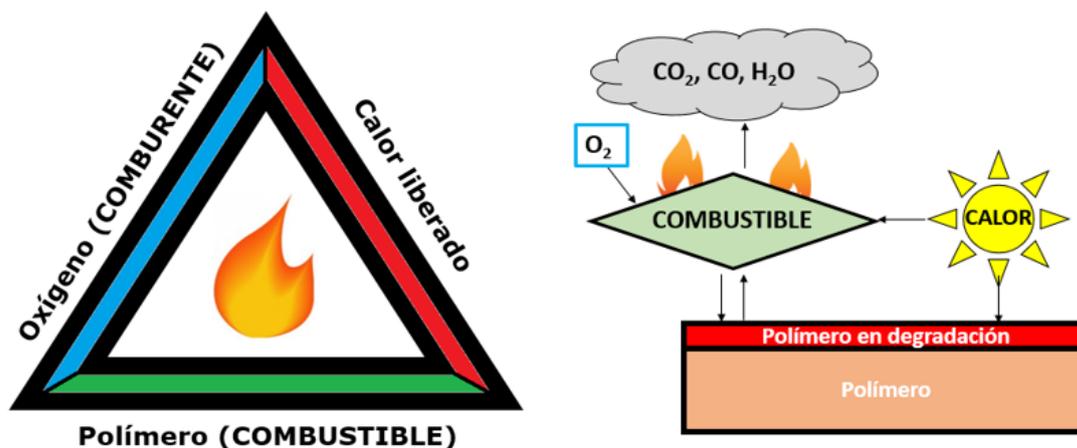


Figura 77. Esquemas del triángulo y ciclo de combustión propuestos para la combustión de materiales poliméricos.

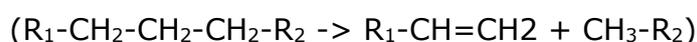
Mecanismos de fuego

En la fase inicial del fuego se produce la degradación térmica del polímero, que puede ocurrir mediante dos mecanismos:²²⁸

- a) No oxidante o pirólisis; consiste en cortes de la cadena, y que puede ser de dos tipos:
- mediante la formación de radicales libres. Se trata de una reacción en cascada, que puede tener lugar también en condiciones no oxidantes



- por migración de átomos de hidrógeno y formación de dos moléculas estables; una de las cuales presenta un doble enlace C=C reactivo



- b) Oxidante: Se obtienen productos diversos (ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, aldehídos) por reacción con las moléculas de oxígeno. En este caso también se liberan especies radicalarias (como H• y OH•) que presentan una gran reactividad.

La combustión a temperaturas superiores a 300°C es debida a una degradación no oxidante, ya que la velocidad de pirólisis es muy superior a la velocidad de difusión del oxígeno en el polímero aún en fase sólida. En esta primera etapa, los procesos de oxidación sólo ocurren en fase gas, donde hay moléculas de polímero de menor peso molecular. Los gases generados por la

combustión de estas moléculas difunden hacia la matriz polimérica, junto con oxígeno.

La ignición puede ser activada de manera externa, por una llama, o autoinducida, cuando la temperatura es lo suficientemente elevada. Esto depende de varios parámetros, en especial de la concentración de oxígeno. Una vez comenzada la ignición, la combustión de gases eleva la temperatura del polímero y esto da lugar a la formación de nuevas moléculas de bajo peso molecular (combustible) y a los fenómenos de pirólisis. De manera que la combustión puede continuar sin necesidad de una fuente de calor externa.

La propagación de la llama depende de factores físicos, en especial de los mecanismos de transferencia térmica. Los mecanismos de transmisión por convección y conducción son importantes en las etapas iniciales, cuando la llama presenta un tamaño recudido (menos de unas decenas de centímetros); mientras que los mecanismos de transferencia por radiación son clave en la propagación en fases más avanzadas.

Cabe destacar que el material puede desarrollar una estructura heterogénea durante la combustión. Inicialmente los gases quedan retenidos en cavidades interiores (microporos) pero después migran hacia la superficie, donde entran en combustión; observándose zonas porosas, carbonizadas y otras donde se hace patente la ruptura de las cadenas poliméricas.

Mecanismos de actuación de los retardantes de llama

Una vez descritos los posibles mecanismos de combustión de los polímeros y teniendo en cuenta el denominado "triángulo de fuego" (Figura 77), existen varias estrategias para evitar la combustión. Conceptualmente, debe retirarse del foco de la llama uno de los tres elementos del triángulo para que la combustión cese. Para lograrlo existen varios métodos:

- a) Modificar los procesos de pirólisis para reducir la cantidad de gases inflamables; de manera que se produzcan otro tipo de gases menos inflamables (CO_2 , NH_3 , agua). Estos gases no inflamables diluyen la mezcla de gases más inflamables y de oxígeno, limitando la posibilidad de inflamación.

b) Aislar la llama del polímero mediante la creación de una capa carbonizada, denominada con el término inglés *char*. Esta barrera protectora no arde y logra separar al combustible o matriz del oxígeno y el calor o llama. Generalmente, se basan en la hinchazón o abultamiento de la capa, separando físicamente al polímero del fuego. La Figura 78 muestra un ejemplo de capa carbonizada intumescente formada en un composite termoestable preparado con G4. Entre los más comunes destacan sales nitrogenadas derivadas del ácido fosfórico. Estas sustancias descomponen antes que el polímero, generando gases que espuman el residuo carbonoso formado por la esterificación del ácido fosfórico junto con moléculas que son las responsables de formar la capa carbonosa protectora.



Figura 78. Imágenes de la capa intumescente tras el ensayo de resistencia a la llama en un composite preparado con fibra de vidrio, resina epoxi y G4.

La formación de una capa protectora que sea estable a altas temperaturas permite tener control sobre la transferencia de masa y de calor, siendo uno de los mecanismos más efectivos ante la llama.²²⁹

- c) Reducir el calor aportado por la combustión, que retorna al polímero. Esto se consigue introduciendo en la formulación un compuesto que absorba el calor. Generalmente son aquellos que descomponen de manera endotérmica. El trihidróxido de aluminio es un ejemplo de este tipo de compuestos. Además, libera moléculas de agua entre 200°C y 300°C, lo que ayuda a diluir la concentración de gases reactivos.
- d) Parar la reacción en cascada creada por los radicales libres, gracias a compuestos que generen radicales libres que reaccionen con los producidos por la combustión. Por ejemplo, los compuestos halogenados producen

radicales Cl^\bullet y Br^\bullet , que reaccionan con los H^\bullet y $\bullet\text{OH}$; eliminando los radicales libres responsables de la degradación del polímero; y, como consecuencia, disminuye la temperatura, y también la cantidad de combustible o moléculas de polímero de bajo peso molecular.

- e) Adición de compuestos que aceleran la ruptura de la cadena polimérica, provocando goteo y eliminando del foco de combustión las moléculas susceptibles de arder. Esta estrategia disminuye la cantidad de combustible.

Materiales retardantes de llama

Teniendo en cuenta los mecanismos que tienen lugar durante el proceso de combustión, existen diversos tipos de materiales retardantes de llama. Algunos son conocidos y empleados desde hace décadas, mientras que otros (como es el caso de los materiales grafénicos) son de reciente incorporación. Entre los más comunes se encuentran:

- a) Hidróxidos metálicos: principalmente dihidróxido de magnesio, trihidróxido de aluminio e hidroxicarbonatos
- b) Boratos
- c) Compuestos halogenados
- d) Compuestos fosforados: fósforo rojo y fosfato orgánicos e inorgánicos
- e) Compuestos nitrogenados
- f) Compuestos basados en silicio
- g) Nanopartículas; entre las que destacan nanoarcillas, nanotubos de carbono y otras cargas carbonosas como materiales grafénicos; y sus posibles modificaciones/funcionalizaciones.

Se encuentra en la bibliografía una gran cantidad de publicaciones relacionadas con composites poliméricos con diferentes retardantes de llama. En este caso se ha trabajado con PA6, por lo que se va a describir el estado del arte de esta matriz con varios tipos de retardantes de llama. En el caso de las resinas epoxi, también se ha desarrollado una completa revisión bibliográfica y trabajo de investigación publicado dentro de la tesis de E. Garrido.²³⁰

Resistencia a fuego en PA6

La PA6 presenta una resistencia a la llama moderada, pudiendo clasificarse como V2 o NC según la norma UL94. Para mejorar su resistencia ante el fuego, se han empleado como retardantes de llama los siguientes compuestos:

Hidróxidos e hidroxicarbonatos metálicos: Cuando aumenta la temperatura, estos compuestos descomponen de manera endotérmica, absorbiendo calor, que *retiran* del foco de combustión. Además, liberan moléculas en fase gas que no son inflamables (como agua y dióxido de carbono), lo que diluye los gases inflamables y promueve la formación de una capa protectora. Es importante que estas moléculas tengan una temperatura de descomposición superior a la de procesado del polímero.

En la PA6, es habitual su procesado a más de 230-250°C durante los procesos de extrusión, moldeo o inyección típicos; la descomposición térmica de hidróxidos como el trihidróxido de aluminio ocurre entre 180 y 200°C; por lo que su empleo puede no ser efectivo en estos casos. El dihidróxido de magnesio (MDH por sus siglas en inglés) descompone por encima de los 300°C; por lo que es adecuado para el procesado de PA6. Existen muy buenos resultados (V0 en el test UL94 con 1,6 mm de espesor de probeta) para composites con más de un 50% en peso de MDH. Incluso algunas referencias superan el 60%.²³¹ La alta carga necesaria afecta a la procesabilidad y el comportamiento mecánico de la PA6, presentando una fragilidad que los hace inadecuados para muchas aplicaciones. El uso de nanopartículas de hidróxido de magnesio de morfología nanolámina y mayor área superficial está disminuyendo la carga necesaria.

Boratos: destacan los boratos de zinc en forma hidrato como retardantes de llama para la familia de las PA. Presentan un rango de temperatura de descomposición entre 290 y 450°C; por lo que son adecuados para procesados en fundido. Liberan agua al descomponer (alrededor de un 15% de su peso) y forman óxido de boro (B_2O_3). Este óxido difunde por la matriz a partir de aproximadamente 350°C y forma una capa protectora a 500°C que ayuda a la protección del polímero. Además, en los polímeros con átomos de oxígeno, como es el caso de la PA6, la presencia de ácido bórico provoca

deshidratación, de manera que se forma una capa carbonizada, que además se hincha (intumescencia), ayudando a detener la liberación de gases combustibles y ejerciendo de barrera del O₂ y la llama.

En el caso del nylon, los boratos de zinc han demostrado sinergia al ser combinados con retardantes de llama halogenados, mejorando la resistencia a la ruptura de enlaces. El pentaborato de amonio ha logrado buenos resultados ante la llama gracias a que descompone para dar óxido de boro y ácido bórico, que forman una capa protectora que evita la difusión de los gases y protege la barrera *char*, a veces inestable. Son necesarias cargas entre el 10 y 30% en peso del pentaborato, lo que desaconseja su uso en procesados de fibras, por ejemplo.

Compuestos halogenados: Son, en algunos casos, las soluciones más efectivas en comparación con otros aditivos. Sin embargo, los problemas medioambientales y de salud debido a su bioacumulación han llevado a promover su erradicación en algunos países, desde hace más de una década. Como se ha comentado, se basan en radicales libres (Cl• y Br•) que reaccionan con los radicales libres generados por las llamas (H• y •OH). Se ha descrito efectos sinérgicos con óxidos metálicos como los óxidos de zinc (ZnO), férrico (Fe₂O₃) o boratos. Los porcentajes de carga necesarios para lograr composites V0 dependen de la matriz y el tipo de halogenado. Como valores de partida, se emplean entre el 15 y 30% en peso de aditivo halogenado, con un 4% de borato de zinc y 2% de óxido metálico (generalmente antimonio) o fosfato de zinc.

En el caso de la PA6, uno de los mejores retardantes halogenados es el decabromodifenileter. Una formulación V0 se consigue con un 13% de decabromodifenileter, 7% de Sb₂O₃ y 1% de teflón, que previene el goteo. Sin embargo, hay que destacar que este bromuro es insoluble en la matriz, lo cual disminuye su índice de fluidez, flexibilidad y resistencia al impacto; además de oscurecerse con la luz UV.

Compuestos fosforados: fósforo rojo y fosfato orgánicos e inorgánicos. Son una amplia familia de productos, con multitud de variantes y modificaciones (fosfato, fosfonato, fosfinato). Son muy efectivos en la fase condensada, especialmente en polímeros con heteroátomos oxígeno y nitrógeno.

En el caso del polifosfato de amonio (APP), uno de los retardantes más empleados, descompone produciendo ácido fosfórico, que condensa a muy altas temperaturas hasta llegar a generar ácido polifosfórico. Estas sucesivas condensaciones producen una liberación de agua y forman la capa carbonizada o *char*. Esto limita la volatilización de moléculas combustibles y la formación de radicales libres; limitando también la difusión del oxígeno y aislando al polímero de la fuente de calor. También es posible que algunos compuestos fosforados se volatilicen en la fase gas obteniendo radicales libres (tipo HPO^{\bullet}_2 , PO^{\bullet} y HPO^{\bullet}), que atrapan los formados por la combustión. La cantidad de APP necesaria suele ser superior al 10% en peso (incluso superior al 20% para clasificar como V0).

La revisión bibliográfica ofrece un amplio abanico de compuestos, cargas y sinergias con otros retardantes; y en el mercado existen multitud de productos comerciales basados en estos aditivos. El fósforo rojo logra la clasificación de V0 (1,6 mm) desde el 6% de carga. Esta baja dosificación junto a su bajo precio, lo convierte en un aditivo empleado en algunos sectores industriales. Sin embargo cada vez está más en desuso, ya que reacciona con la humedad ambiental produciendo gas fosfina; de altísima toxicidad y carácter explosivo.

Se han descrito efectos sinérgicos con compuestos que contienen átomos de nitrógeno; formando una capa carbonizada o *char* muy estable, que aísla al polímero del calor y el oxígeno, de manera que se evita el goteo y mejora el comportamiento.

Compuestos nitrogenados: En el caso de las PA, los compuestos nitrogenados de mayor efecto son la melamina y sus derivados (cianurato, ftalato, oxalato). Se suele emplear entre un 5 y 20% de melamina, mientras que el cianurato necesita menos de un 15% en peso para alcanzar la clasificación V0. Las moléculas de melamina actúan como un gas inerte, diluyendo tanto al oxígeno como a las moléculas de combustible en fase gas. En este momento, el aditivo más empleado en composites de PA6 con resistencia a la llama es el cianurato de melamina.

Compuestos basados en silicio: siliconas, sílices, organosilanos, silesquilsiloxanos y silicatos han sido empleados para mejorar la resistencia a fuego. El aditivo POSS (polisilesquilsiloxano), puede ser clasificado como

nanopartícula tridimensional. Es efectivo desde concentraciones de 10% en peso; disminuyendo el calor liberado en un 70%. En concentraciones menores se ha comprobado que aumenta la capa *char*, gracias a que forma una capa cerámica de muy alta resistencia térmica.

Nanopartículas: Entre las nanopartículas destacan tres grandes familias:

- silicatos minerales:

La montmorillonita (MMT), bentonita, caolinita, y sus modificaciones orgánicas. Estos materiales se organizan en estructuras tipo sándwich con cationes cargados positivamente. Su mecanismo ante fuego se basa en la creación de una capa compuesta por silicato-carbonato que aísla al polímero de las llamas.²³² Es clave su dispersión y exfoliación en la matriz, para lo que se han dedicado esfuerzos en el estudio de las condiciones necesarias de mezclado.²³³ Según varios autores, la MMT debe encontrarse bien dispersa, pero no completamente delaminada.²³²

El comportamiento mecánico de la matriz puede verse mejorado gracias a una adecuada dispersión.²³⁴ Se han descrito diferentes estrategias para lograrlo; mezclado en fundido empleando sucesivos procesos de extrusión, polimerización in situ aplicando alta cizalla e incluso mezclando la PA6 fundida con una suspensión acuosa de la MMT.

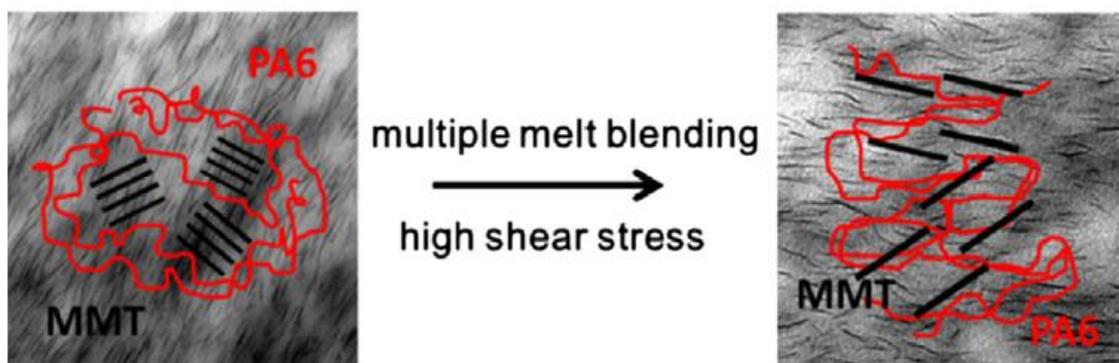


Figura 79. Representación sobre imágenes de TEM del composite PA6-MMT esquematizando la exfoliación de las nanopartículas.²³³

Estas cargas se emplean desde hace más de dos décadas para disminuir el calor liberado en más de un 60%, con dosis bajas (2-5%).²³⁵ Para lograr clasificaciones de V0 es necesaria su combinación con retardantes nitrogenados (melamina) o su modificación con ellos.

- hidróxidos dobles de Mg y Al (hidrotalcita)

También son empleados para mejorar el comportamiento a fuego. Un 20% de carga en la matriz reduce en un 70% la velocidad de liberación de calor.

- cargas carbonosas.

Desde hace décadas se ha estudiado el empleo de nanotubos de carbono, y en los últimos años se ha comenzado a trabajar con materiales grafénicos. La ventaja de estos materiales es su elevada relación de aspecto, lo que permite emplear porcentajes de carga bajos para la creación de una red. A la estructura de red se le atribuye la propiedad de estabilizar la zona de pirólisis y alejar las moléculas combustibles de las llamas.

Esta estructura bien dispersa incrementa la estabilidad térmica de la matriz y cambia su viscosidad (aumentándola) en estado fundido, dotándola de mayor rigidez y previniendo su tendencia a gotear. Sin embargo, debe tenerse muy en cuenta que, si se disminuye la fluidez del polímero en exceso, no se producirá goteo; de manera que se verán convertidas en combustible. Esto se traduce en que el comportamiento a fuego se verá empeorado.

Composites de polipropileno con fulereno (C_{60}) preparados mediante mezclado en fundido han mejorado la resistencia a fuego mediante el aumento de la viscosidad, por la formación de una red. Esto se traduce en una reducción de la velocidad máxima de liberación del calor (denominada PHRR por sus siglas en inglés) en un 46% cuando la carga de fulereno es del 2% en peso.

Los nanotubos han atraído mayor atención en este área de investigación, encontrando publicaciones que aportan resultados en diferentes matrices, entre ellas; PP, PE, EVA, PS, PLA, PMMA, PC, PA y resinas epoxi.²²⁹

Debe tenerse en cuenta la influencia de la compatibilidad con la matriz, el método de preparación y el grado de dispersión de los CNTs obtenido; pero se ha logrado reducir el PHRR desde concentraciones de nanotubos muy bajas.

Parece que los efectos observados cuando se somete a la llama a los composites que contienen nanotubos es doble:

- Disminución de la velocidad de liberación del calor y de pérdida de masa durante la combustión; lo cual disminuye la velocidad a la que se propaga la llama. Las formulaciones que contienen CNTs en el punto de percolación (o por encima de él) estabilizan la estructura de la zona de pirólisis, gracias a la red formada por las partículas carbonosas.
- Disminución o eliminación del goteo por el aumento de la viscosidad del polímero en estado fundido. Debe tenerse en cuenta que estos efectos pueden ser beneficiosos, pero un aumento muy elevado de viscosidad puede traducirse en un excesivo goteo, exponiendo mayor superficie a la llama, y por tanto, el efecto opuesto.²³⁶

También han sido descritas mejoras cuando se emplean nanotubos funcionalizados con grupos que contienen nitrógeno y/o fósforo.

Se han descrito efectos sinérgicos de los CNTs con otros retardantes de llama típicos en varias matrices; como se recoge en la Tabla 3. El efecto sinérgico que se produce cuando los CNTs se combinan en una misma formulación con nanoarcillas se ha atribuido a que las arcillas junto con los nanotubos provocan una mayor grafitización del *char*.²²⁹ Además, algunos autores han demostrado que el tamaño lateral de los CNTs tiene influencia en el comportamiento ante la llama, ya que los nanotubos cortos (de entre 0,5 y 2µm) parecen presentar mejor comportamiento que los largos (0,5-40µm).

Sinergias entre CNTs y otros FRs					
Matriz polimérica	Tipo aditivo	%m carga	Clasificación UL94	Otras	Ref
Epoxi	Func-CNTs	9	V0	-	
PET	MWCNTs + DBP	5%m + 7%w	V0 [3,2 mm]	Incrementa x3 el umbral de percolación debido a una mejor dispersión	237
SEBS	MWCNTs + DBP	3%m + 5%m	V2 [1,6 mm] V0 [3,2 mm]	Mejora fuerza Módulo elástico (114%) y (225%)	238

Tabla 3. Resultados de flamabilidad de composites poliméricos que contienen CNTs y otras cargas. DBP: bisfenol A bis(difenilfosfato).

La revisión de la bibliografía acerca del comportamiento ante la llama de la matriz de PA6, ha permitido resumir los resultados en la Tabla 4, de acuerdo a la UL94 (se incluyen también algunos resultados de matriz PA6,6 y PA6 reforzado con fibra de vidrio).

Resultados FR según UL94 de composites de PA6					
Matriz polimérica	Tipo aditivo	% carga	Clasificación UL94	Otras	Ref
PA6	OMMT	2% _m	V0 [3,2mm]	-	239
	Mg(OH) ₂	6% _m			
	Fósforo Rojo	5% _m			
PA6	OMMT	5% _m	V0 [3,2 mm]	Halogenado	240
	DB	15% _m			
	Sb ₂ O ₃	5%			
PA6	DBE	15%	V0 [3,2 mm]	Halogenado	241
	Sb ₂ O ₃	5%			
PA6	Al_Pi	13% _m	V0 [1,6 mm]	Mejoras en la fuerza máxima a tracción (18%), flexión (16%) e impacto (30%)	242
	DEP	2% _m			
PA6,6_GF	Al_Pi MPP BZ	18% _m en total	V0 [3,2 mm]	-	243

Tabla 4. Resultados de flamabilidad de composites de PA6 o PA6,6 con aditivos. Listado de acrónimos: OMMT: Montmorillonita modificada orgánicamente, DBE: decabromodifenileter; EG: grafito expandible; TPP: trifenilfosfato; APP: polifosfato de amonio; DB: óxido de decabromodifenilo; Al_Pi: Dietilfosfinato de aluminio; DEP: retardante fosforado de base diepóxido; MPP: Polifosfato de melamina; BZ: Borato de zinc.

PA6 retardantes a la llama comerciales

Actualmente existen en el mercado formulaciones de PA6 aditivadas, de manera que logran la clasificación V0; como, por ejemplo, las que ofrece la

empresa "RTP engineering plastics", con fibra de vidrio en porcentajes entre el 25 y 30%.²⁴⁴

La compañía "Performanceplastics" comercializa PA6 de clasificación V0 con 3,2 mm de espesor al precio de 8,35 libras/kg (~9,50 €/kg).²⁴⁵ Según las especificaciones de su ficha técnica, se trata de un producto libre de halogenados y compuestos fosforados. Disponen de dos productos; la formulación incolora presenta comportamiento V0 en espesor de 3,0 mm,²⁴⁶ mientras que la negra, es V0 desde 1,6mm.²⁴⁷

La Figura 80 muestra las ventajas e inconvenientes de los diferentes aditivos típicos empleados para lograr formulaciones de PA6 con resistencia a la llama.

STARFLAM : BROADEST PRODUCT PORTFOLIO IN POLYAMIDE

		ECO FR					
UL		Red Phosphorous	Brominated	Mineral Flame Retardant	Organo Phosphorus	Melamine Cyanurate	Organo Phosphorous XGEN
		Proven Capabilities in Electrical	Robustness	Outstanding Electrical Properties	GWIT 775°C VDE Approved	Standard in Circuits Protection	Outstanding Flame Electrical Mechanical Properties Aesthetics
		Only available Dark Colour	Halogen Based Limited Electrical Properties	Limited Mechanical Properties	Limited Electrical Properties	Limited to UL 94 V2 Rating For Filled Products*	Premium
		UL Listed V0..1.6mm RTI..110°C CTI..600V	UL Listed V0..0.8mm RTI..65°C CTI..275V	UL Listed V0..1.6mm RTI..130°C CTI..600V	UL Listed V0..1.6mm RTI..65°C CTI..250V	UL Listed V0..0.4mm V2..0.8mm* GWFI 960°C RTI..125°C CTI..>450V	UL listed V0..0.4 mm 5VA..1.6 mm RTI..140°C CTI..600V
		AFR450K1 AFR450K2 AFR475K2	AFR200B AFR400B AFR1500B1	RF0023E	RF0033E	P10002E R10002E PK0052E** F20042E** F20052E**	PF0057E RF0057E RF0077E RF0097E

Figura 80. Portfolio de formulaciones comerciales de PA6 con resistencia a la llama de la compañía STARFLAM, con sede en India.²⁴⁸

Los compuestos bromados presentan un comportamiento muy bueno (V0 en 0,8mm) pero tienen dos restricciones claras: posibles problemas de toxicidad y baja conductividad eléctrica. Los retardantes de tipo mineral también tienen buen comportamiento, pero las propiedades mecánicas se ven limitadas.

Algunas de las formulaciones organofosforadas también presentan valores de conductividad eléctrica muy limitados.

La empresa ASCEND comercializa nylon 6,6 con comportamiento V0 desde espesores de 0,8mm (bajo el nombre comercial de Vydyne ECO315), recomendada para aplicaciones en conectores eléctricos, componentes de circuitos, abrazaderas y otras partes industriales.²⁴⁹

Bajo la marca VAMPAMID 6, se vende PA6 que clasifica como V0 en espesores a partir de 1,6 mm, libre de halógenos.²⁵⁰

Estos son algunos de los ejemplos que se han podido encontrar; sin embargo existen muchos fabricantes que aseguran vender poliamida 6 con comportamiento V0.

1.6.4. Propiedades mecánicas

Otra de las propiedades del grafeno de mayor interés para su aplicación en composites poliméricos es su elevado módulo, calculado en 1TPa. Esta cualidad lo convierte en un candidato idóneo para ser empleado como material de refuerzo en una matriz polimérica en la que se pretenda aumentar su módulo y resistencia, por ejemplo.

Un aspecto a considerar a la hora de realizar las formulaciones es la propiedad que se pretende mejorar: módulo, resistencia, elongación, absorción de energía frente a un impacto, fatiga, etc.; ya que se han observado diferencias entre los comportamientos de los diferentes tipos de materiales gráfenicos, con respecto a las propiedades citadas.

Existe un área de investigación muy importante centrada en el cálculo teórico del comportamiento mecánico de los composites.^{251,252} Fruto de este trabajo, existen diferentes modelos; como los centrados en escala molecular (Monte Carlo o de dinámica molecular), el Ginzburg-Lanau o métodos de meso y macroescala, como el método de elementos finitos (FE).²⁵³ Cada uno de ellos considera y asume ciertas restricciones para adaptarse, tanto a las diferentes matrices, como a la gran variedad de elementos empleados como refuerzo (fibras largas y cortas, partículas esféricas, planas, elipsoidales, etc.).²⁵⁴

Dentro de todos los modelos existentes, tanto el modelo Halpin-Tsai (HT) como el Mori-Tanaka (formulado en 1973)²⁵⁵ son de los más habituales para

predecir las propiedades mecánicas de composites poliméricos. El de Halpin-Tsai predice la resistencia de materiales compuestos unidireccionales en función de la relación de aspecto de la carga. Mientras que el modelo Mori-Tanaka (MT) se emplea para predecir las propiedades cuando se emplean cargas de morfología elipsoidal situadas en una matriz infinita.

El modelo denominado ROM (Rule of Mixtures, en inglés) puede predecir el comportamiento mecánico en base a la orientación de las fibras o partículas empleadas como refuerzo. Se emplea el factor de eficiencia o factor de Krenchel para predecir el efecto que la orientación del refuerzo tiene sobre las propiedades de fuerza del composite.

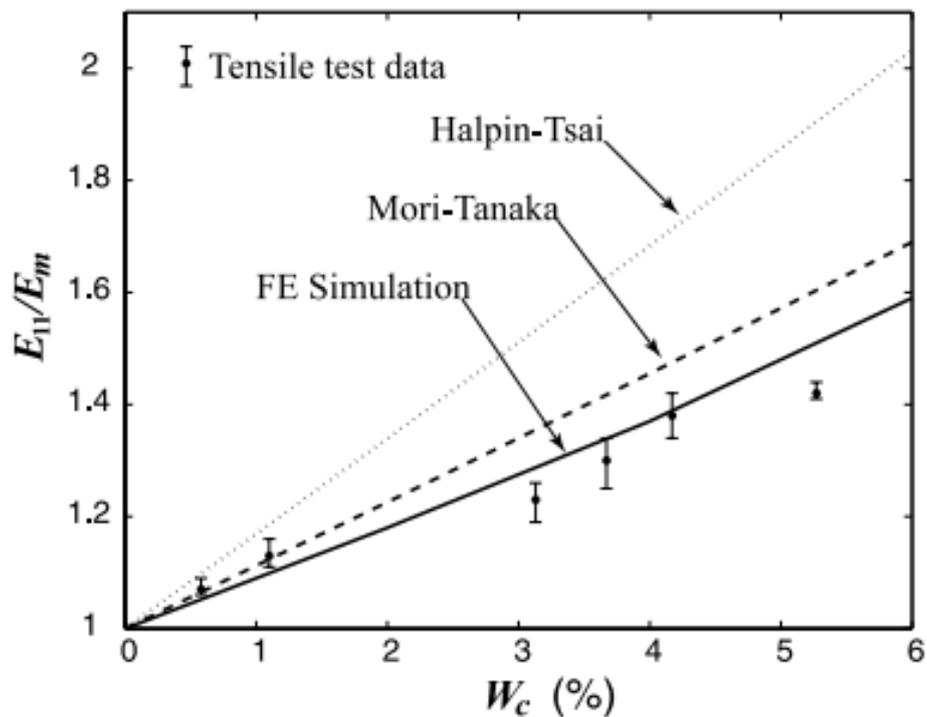


Figura 81. Comparativa de los resultados de las mejoras del módulo elástico obtenidos en el ensayo de tracción (puntos) de composites de PA6 con MMT y las predicciones según los modelos HT, MT y FE.²⁵⁶

La Figura 81 muestra que en el caso de los composites de PA6 con MMT, los cálculos teóricos del modelo MT y FE se ajustan mejor a los resultados experimentales; mientras que el modelo HT queda más alejado. Sin embargo, hay que destacar que para que los modelos tengan éxito suele ser recomendable conocer detalles como el proceso de preparación de composites; además de las características de la matriz y el refuerzo,^{251,256} o

los posibles efectos como el plegamiento que las láminas pueden sufrir durante su procesado.²⁵⁷

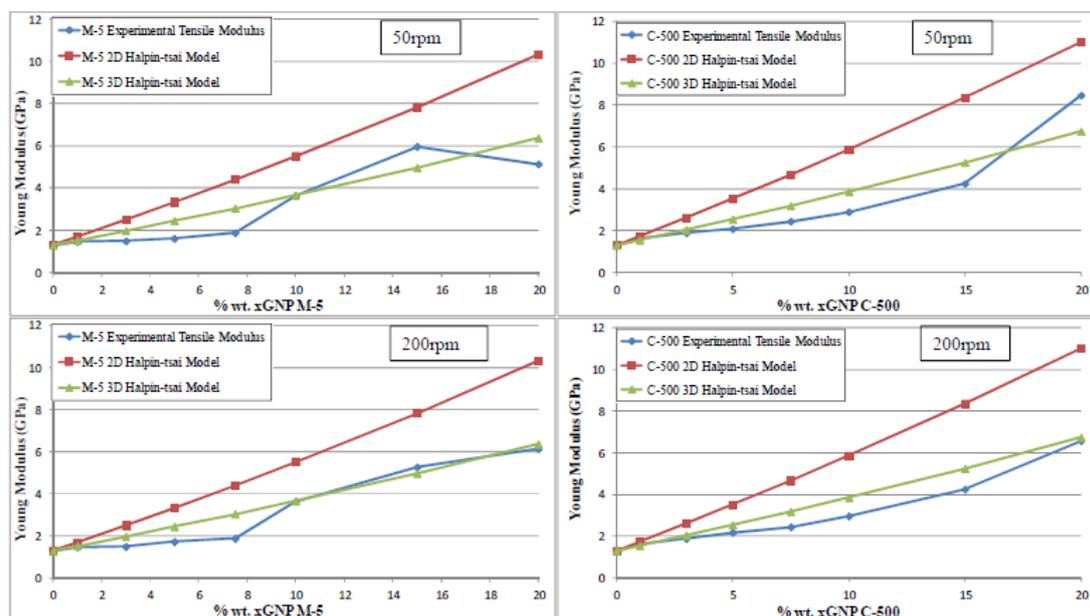


Figura 82. Representaciones gráficas del módulo de Young en función del contenido de GRM (azul), procesados a diferente velocidad de husillo. Se representan los valores teóricos obtenidos por el modelo de HT (2D, en rojo) y 3D, en verde).²⁵⁸

Pueden encontrarse ejemplos en los que el modelo HT considerando una distribución 3D aleatoria de los platelets de grafito en la PA6 proporciona resultados cercanos a los valores experimentales (ver Figura 82).²⁵⁸

Un estudio desarrollado por Fornés empleando MMT para comprobar el efecto que el grado de exfoliación o agregación que el refuerzo presenta en la matriz de PA6 muestra como las reaglomeraciones influyen negativamente en los valores de módulo, debido a la reducción de la relación de aspecto.²⁵⁹

Propiedades mecánicas de los composites de matriz PA6

Algunos resultados publicados hasta el momento en los que se compara el comportamiento de CNTs y materiales grafénicos han mostrado mejoras significativas con el empleo de grafeno; atribuido a la mayor área superficial (y por tanto, superficie de interacción) y relación de aspecto; con respecto a los nanotubos. Otros autores relacionan la presencia de pliegues y arrugas típicos en la superficie de grafeno con una mejor adhesión y anclaje a las cadenas poliméricas.²⁶⁰

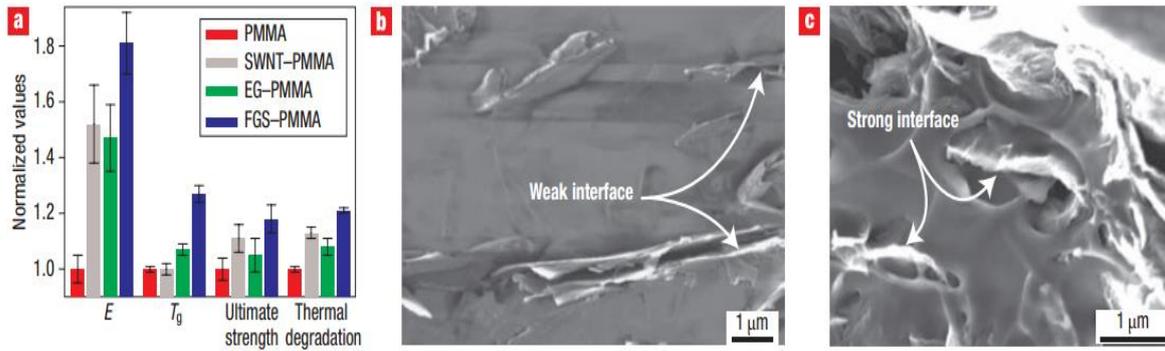


Figura 83. a) Representación gráfica que resume la mejora de las propiedades termomecánicas de composites de PMMA con 1% en peso de nanotubos de carbono de pared única (SWCNTs), grafito expandido (EG) y láminas de grafeno funcionalizado (FGS). b) y c) Interfases matriz-grafeno mediante SEM de los composites con EB (b) y FGS (c).²⁶⁰

Cuando se emplean altos porcentajes de SWCNTs para la preparación de composites mediante mezclado en fundido, se ha observado una gran reaglomeración; mientras que los MWCNTs no presentan tantos problemas de formación de agregados. Estos factores afectan seriamente a la capacidad teórica que los modelos predicen en cuanto al refuerzo de las cargas carbonosas libres, frente a los aglomerados; ya que suelen basar sus estimaciones en dispersiones perfectas de la carga en la matriz.²⁶¹

Micropartículas de alúmina han logrado mejoras tanto en el módulo de Young como en la resistencia y la energía absorbida, empleando porcentajes entre el 5 y 10% m.²⁶²

Otras cargas, como las nanoarcillas y silicatos de diversas morfologías son conocidas y empleadas en un amplio rango de polímeros para la mejora de las propiedades mecánicas. En el caso de la PA6, se han descrito aumentos significativos del módulo empleando montmorillonita y modificaciones de la misma.²³³ La mejora del módulo elástico y resistencia al impacto se atribuyen a la formación de enlaces iónicos entre los grupos amina de la poliamida y las superficies de las arcillas.¹⁹⁸ La mejora del módulo o resistencia que se observa en los composites suele ir acompañada, en buena parte de los casos, de una reducción de la elongación al punto de rotura,²³³ que puede deberse al tipo de interacción carga-matriz y a la dispersión de las partículas; observado tanto en micro como nanocomposites.

Los modelos predicen una mejora en el módulo elástico en el caso de nanocomposites, empleando cargas como la MMT, mayor a bajos porcentajes de carga a los observados empleando fibra de vidrio,²⁵⁹ como se observa en la Figura 84.

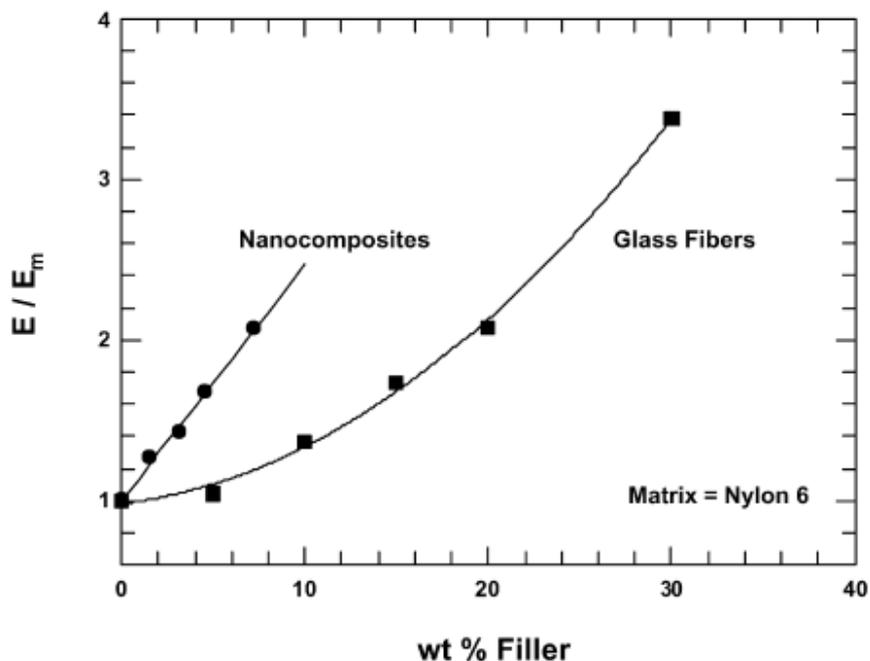


Figura 84. Comparación del refuerzo mecánico de composites de nylon con montmorilonita modificada orgánicamente y fibra de vidrio.²⁵⁹

Esto se atribuye a que la MMT puede lograr reforzar la matriz en dos direcciones, mientras que las fibras lo hacen solo en una. La modificación de la MMT para dotarla de carácter organofílico²³³ suele llevarse a cabo mediante su funcionalización con surfactantes o haluros de alquilo o de amonio cuaternario; también se encuentran descritas funcionalizaciones con sulfonatos.²³² Los estudios teóricos indican que la presencia de iones amonio en las cadenas alquilo aumentan las energías de enlace con la poliamida.¹⁹⁸

Algunos estudios destacan que existe una buena afinidad entre la superficie de moléculas de silicatos y poliamida 6, estableciendo interacciones mediante puentes de hidrógeno. Como resultado, se puede obtener una buena exfoliación y distribución de la carga en la matriz,²⁶¹ incluso mediante mezclado en fundido.

La química de la interfase polímero-carga es clave para la obtención de un composite con buenas propiedades mecánicas. Es fundamental tener en

cuenta la polaridad del polímero y las características del material grafénico que estamos empleando. En el caso de trabajar con un polímero polar (PVC, poliamidas, PMMA, copolímeros como SAN, resinas poliéster y epoxi) suele ser recomendable mejorar la compatibilidad entre ambos.

Teniendo en cuenta la falta de polaridad del esqueleto carbonoso del grafeno, una opción es trabajar con óxido de grafeno, de manera que las posiciones oxígeno de la estructura dotan de cierta polaridad al material y, por tanto, mejoran la compatibilidad con la matriz. Sin embargo, debe tenerse muy cuenta la tendencia a la aglomeración que puede mostrar el GO, ya que si las láminas se reaglomeran o la dispersión no es la apropiada, las propiedades del composite no serán óptimas.

Por otra parte, y como se ha comentado en el apartado de funcionalización, la mejora de la compatibilidad mediante la introducción de grupos funcionales es posible mediante varias vías.^{65,139,141,143} La funcionalización covalente y no covalente con varias moléculas puede mejorar la dispersión y compatibilidad, logrando una mejor interfase; y por consiguiente, mejores propiedades.

Propiedades mecánicas de PA6 con GO y GRM

Los composites de PA6 que contienen GO y GO funcionalizado covalentemente han logrado mejoras en las propiedades mecánicas. Gong et al han funcionalizado la superficie del GO con polivinilalcohol, mediante una esterificación entre los ácidos carboxílicos de las láminas con los grupos hidroxilo del PVA; empleando este material para la preparación de composites y obteniendo mejoras en el módulo de Young superiores al 30% con un 1%_m. En comparación con el GO sin funcionalizar, se ha mejorado la dispersión y la adhesión polímero-carga; por lo que el módulo de Young aumenta significativamente.^{233,263}

La funcionalización del GO con grupos amina ha demostrado mejorar la adhesión interfacial y la dispersión en la matriz de PA6. La polimerización de la ϵ -caprolactama en presencia del GO funcionalizado ha permitido obtener composites en los que se mejora la fuerza y el límite elástico cuando la concentración de carga es inferior al 1%_m.²⁶⁴

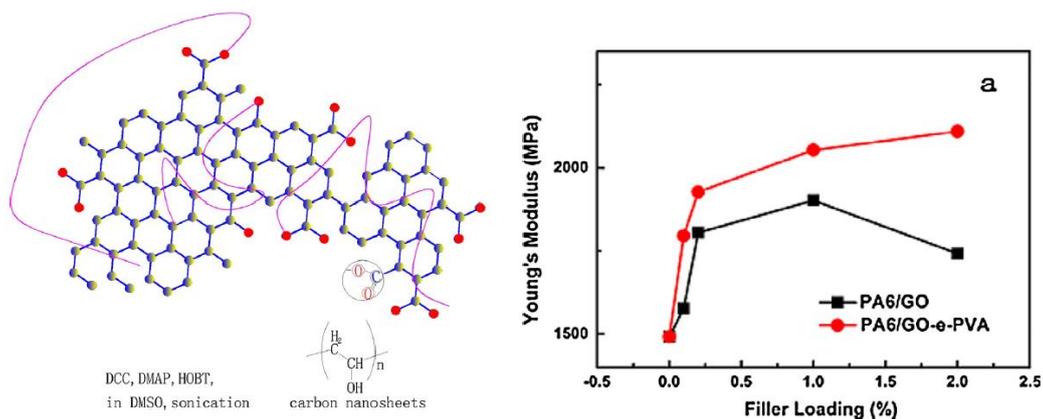


Figura 85. Funcionalización del GO con PVA y resultados de los composites de PA6 con GO y GO funcionalizado.²⁶³

El refuerzo de la PA6 con platelets de grafito de diversa relación de aspecto ha sido desarrollado y estudiado por varios autores. Una de las mejoras más significativas obtenida mediante mezclado en fundido es un incremento de 420% en el módulo de Young cuando se emplean GnP de pequeño tamaño lateral (de la marca XGScience). Además, estos composites presentan conductividad eléctrica elevada (Figura 86).²⁵⁸

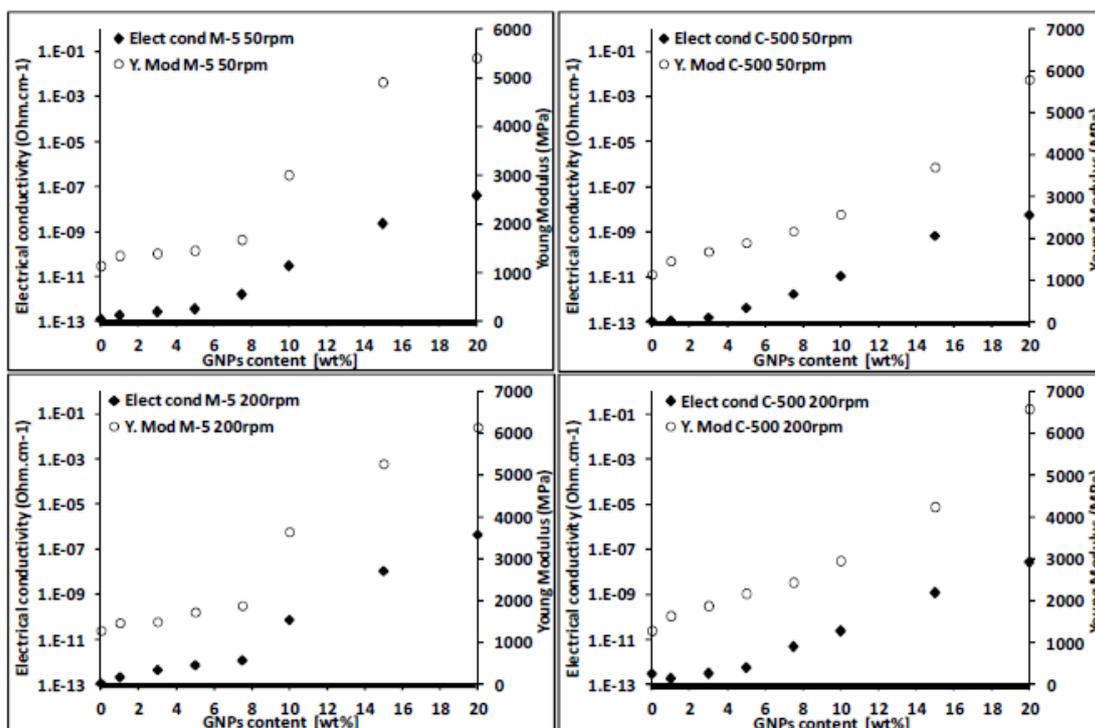


Figura 86. Representación gráfica de la conductividad eléctrica (rombos negros) y módulo de Young (círculos blancos) de composites de PA6-GnP procesados en diferentes condiciones.²⁵⁸

La Tabla 5 resume algunas de las mejoras de propiedades mecánicas logradas por varios autores.¹⁷¹ Se observa que las mejoras logradas por GO, rGO y materiales funcionalizados son superiores a las que producen los negros de humo. Cabe destacar además que cuando se emplean estos materiales son necesarios porcentajes de carga muy bajos ($\sim 0,1\%$ m).

Table 4- The mechanical properties of graphene and graphite/PA6 composites.

Composites	Reinforcement content (wt%)	Strength increase (%)	Young's modulus increase (%)	Preparation method	Ref.
PA6/SG + CF	13	~67.3	~42.3	Melt blending	150
PA6/RGO	10	-	~47.3	Melt blending	143
PA6/CB	10	-	~20.6	Melt blending	143
PA6/GTPS	3	~14.1	~17.2	Melt blending	78
PA6/GO-es-PVA	2	~34.0	~41.0	Solvent blending	71
PA6/G	1	~107.6	~177.9	Solvent blending	147
PA6/EG	1	-	~36.3	<i>In situ</i>	146
PA6/GO	1	~88.0	~66.5	<i>In situ</i>	109
PA6/GO	0.65	~7.1		<i>In situ</i>	110
PA6/FG	0.1	~29.0	~300.0	<i>In situ</i> and melt spinning	81
PA6/RGO	0.1	~210.0	~240.0	<i>In situ</i>	83
PA6/FG	0.1	~65.0	~290.0	<i>In situ</i> and melt spinning	103
PA6/FG	0.1	~29.0	~33.0	<i>In situ</i> and melt spinning	104
PA6/GO	0.015	-	~139.0	<i>In situ</i> and melt blending	141

Tabla 5. Propiedades mecánicas de composites PA6 con GRM.¹⁷¹

Otra de las estrategias para mejorar dispersiones es trabajar con mezclas de polímeros, pero en ese caso, las propiedades mecánicas pueden sufrir grandes cambios.

La técnica empleada para la preparación de los composites tiene gran influencia en las propiedades finales. Por ejemplo, si se comparan los resultados de composites obtenidos en una extrusora monohusillo frente a los preparados en una de doble husillo, con una montmorillonita funcionalizada orgánicamente, se observa una mejora en la dispersión cuando se emplea una extrusora con dos husillos frente a la monohusillo,²⁶⁵ aunque sería necesario estudiar la influencia de la morfología de las partículas. Factores como el tiempo de residencia, la rotación en el mismo sentido o sentidos contrarios de los husillos, los elementos de husillos y su disposición requieren un trabajo de optimización para lograr resultados óptimos.²⁶⁶

En el Capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos este trabajo de investigación de los estudios de propiedades mecánicas de composites de PA6 con GO, GO funcionalizado y platelets o multilayers de grafeno.

1.7. Poliamidas: Historia y aplicaciones

Se denomina poliamida a la familia de termoplásticos que tienen un grupo amida repetido en sus cadenas poliméricas. En el caso de la PA6 este grupo se obtiene por apertura del anillo de una lactama, como se observa en la Figura 87a. La primera vez que se describe la síntesis de la poli(ϵ -caproamida) fue en 1889, pero el interés por este material creció en los años 30, por DuPont e IG Farben.

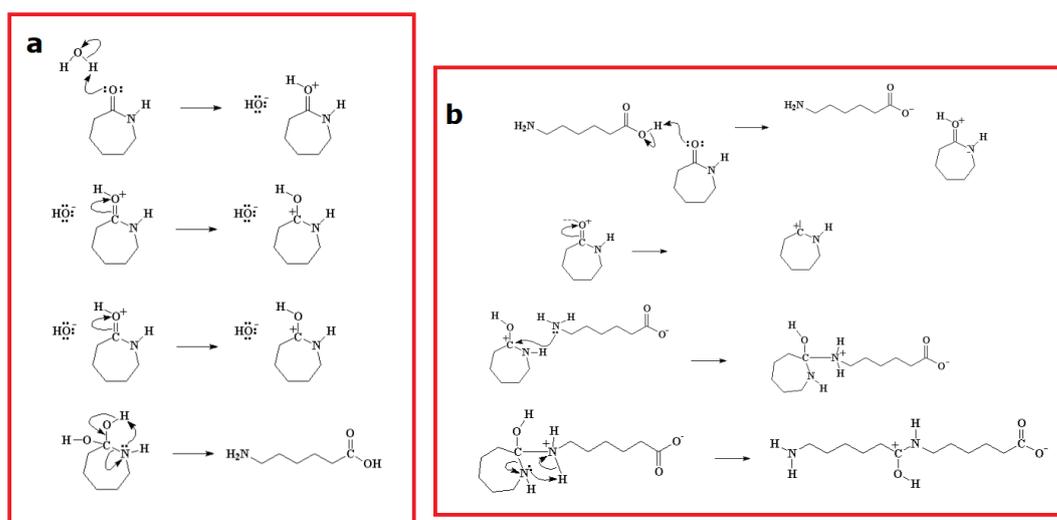


Figura 87. Reacciones de apertura del anillo de la ϵ -caprolactama (a) y b) inicio de la polimerización para obtener PA6.²⁶⁷

El motor de su desarrollo fue la Segunda Guerra Mundial, dado que las fibras sintéticas se hicieron necesarias a escala industrial para la producción de equipamiento militar. Se estima que el mercado de poliamida 6 (incluye también la PA6,6) seguirá creciendo, como recoge la Figura 88.

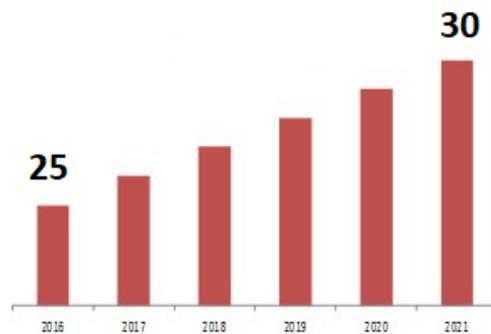


Figura 88. Estimaciones del mercado de la PA6 hasta 2021 (miles de millones de dólares o billones de dólares en USA). ²⁶⁸

Algunas de sus características son:

- Resistencia química. Se puede considerar un polímero relativamente estable, debido a la parte alifática de la cadena polimérica. Es insoluble en disolventes orgánicos. Sin embargo, es soluble en ácido fórmico, cresol y alcoholes fluorados (ej. Hexafluoro-propan-2-ol). Los ácidos fuertes (clorhídrico o sulfúrico) a alta temperatura hidrolizan las fibras. También los agentes oxidantes fuertes, como el permanganato de potasio, degradan los enlaces. Hay que destacar que es sensible a la humedad ambiental, captando moléculas de agua y aumentando el peso. Este efecto se detiene cuando la temperatura es de 80°C; por esta razón, se lleva a cabo el secado del material previamente a su empleo.
- Presenta una temperatura de transición vítrea de 47°C y un punto de fusión de 220°C.

Las aplicaciones más comunes de la PA6 son:

- En forma de fibra, conocida como nylon. Especialmente en el sector textil (pantys y calcetines, por ejemplo), cuerdas, cordones, filamentos, redes, cerdas de cepillos dentales e hilo de sutura; entre otros.
- Manillas y rejillas de radiadores y ventilación en automóviles.

- Partes plásticas de componentes electrónicos; como relés, fusibles, enchufes, cajas.
- Equipamiento deportivo: patines, fijaciones en esquíes.

Características de la PA6

La poliamida 6 es, habitualmente, un polímero semicristalino. Aunque las estructuras han sido discutidas por varios autores, se considera que existe una fase amorfa (I) y dos tipos básicos de formas cristalinas o paracristalinas, denominadas tipo α (II) y tipo γ (III), como muestra el difractograma de la Figura 89.^{269,270}

La introducción de cargas en la matriz y los tratamientos a los cuales se somete a la PA6 puede generar cambios en su estructura, que pueden observarse mediante difracción de rayos X (Figura 90).

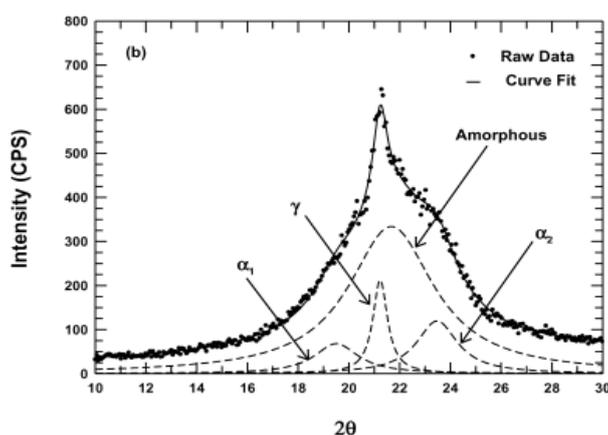


Figura 89. Difractograma de RX de PA6-MMT, mostrando la deconvolución de las fases.²⁷⁰

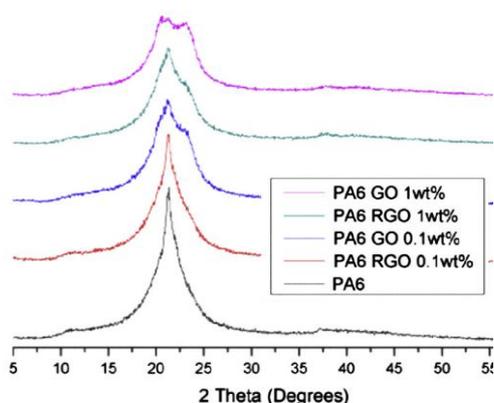


Figura 90. Difractograma de rayos X de PA6 y composites de PA6/rGO 0.1 wt%, PA6/GO 0.1 wt%, PA6/rGO 1 wt% and PA6/GO 1 wt%.²⁶⁹

Es considerado un polímero “de ingeniería”, en cuanto a la clasificación entre tipo “comoditie o plástico de uso cotidiano”, consumo masivo y menor precio (como el polipropileno, polietileno) y tipo “especialidad o avanzado”, que son aquellos de mayor coste y uso en aplicaciones más específicas (como el polieteretercetona, PEEK o el polisulfuro de fenileno, PPS). La Figura 91 esquematiza esta clasificación.

Las propiedades mecánicas de la PA6 la convierten en apropiada para muchas aplicaciones, sin embargo, la posibilidad de mejorar los valores de módulo, resistencia o elongación hasta el punto de rotura; pueden lograr que el material se emplee en aplicaciones que necesitan mayores requerimientos.

Una de las mayores desventajas de la PA6 respecto de otros polímeros de alta ingeniería o especialidad (aparte de las características mecánicas) es su menor estabilidad térmica y resistencia a fuego. La mejora de estas propiedades supondría que la PA6 podría *ascender en la pirámide* (Figura 91), logrando cubrir un mayor rango de aplicaciones. Para comprender lo que supone esta opción, debe tenerse en cuenta la diferencia de precio en cuanto al coste económico de la PA6 y los polímeros de especialidad. Mientras que la poliamida tiene un precio entre 2-4 €/kg, un polímero como el PEEK, que clasifica como V0, suele alcanzar los 50 €/kg. Además del coste de la materia prima, debe considerarse el procesado de estas matrices. Como refleja la Figura 91, los polímeros de especialidad tienen temperaturas mayores de trabajo, por lo que es necesario una equipación adecuada, de mayores prestaciones, y también un consumo de energía mayor (temperaturas y fuerzas mayores).

Por tanto, lograr un composite basado en PA6, que tenga resistencia a la llama (V0) y que además mejore las características mecánicas, supone una ventaja competitiva al empleo de otras matrices de alto coste y difícil procesado.

La PA6 empleada para la preparación de composites en este trabajo es un producto de BASF, de referencia Ultramid® B3K.

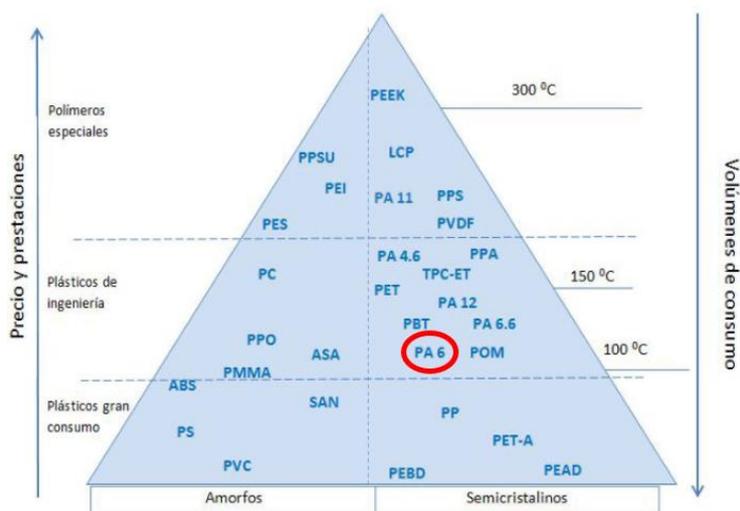


Figura 91. Clasificación de varios polímeros según sus características y posibilidad de aplicación.²⁷¹

1.8. Resinas epoxi

El mérito de la primera síntesis de una resina basada en bisfenol-A lo comparten el Dr. Pierre Castan, de Suiza y el estadounidense Dr. S. O. Greenlee, y data de 1936.

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden tener muchas aplicaciones, entre otras como:

- Pinturas y acabados.
- Adhesivos.
- Preparación de materiales compuestos; denominados composites.
- Componentes aislantes en sistemas eléctricos y electrónicos.
- Partes estructurales en aeronaves, industria náuticas.

Descripción y características de la resina epoxi

El termino resina epoxi se debe a que este tipo de polímero termoestables poseen en su estructura un grupo epoxi, o anillo oxirano, como el representado en la Figura 92.

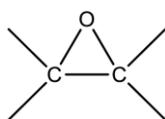


Figura 92. Grupo funcional epóxido.

La reactividad de esta resina se debe a las tensiones que los anillos oxirano presentan, pudiendo originar estructuras reticuladas tridimensionales muy estables. Entre las principales propiedades de estas resinas, se puede destacar:

- Elevada resistencia a agentes químicos y a la corrosión
- Impermeabilidad a gases y vapores
- Gran capacidad de adhesión
- Aislamiento eléctrico y térmico
- Buen rendimiento en un rango de temperaturas de 80-100 °C
- Baja contracción durante el curado
- Buena resistencia mecánica y al desgaste

Procesos de polimerización de resinas epoxi

La formación del polímero epoxi ocurre en dos procesos:

- 1) formación previa de un prepolímero o resina primaria, cuya funcionalidad viene dada por su número de grupos epoxi,
- 2) formación de la resina epoxi, a partir de la reacción del prepolímero con un agente de curado, catalizador o endurecedor.

Más del 90% de las resinas epoxi convencionales son de tipo glicídico, y provienen del prepolímero diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA (*Figura 93*), que es producto de la reacción de los compuestos 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A o BPA) y 1-cloro-2,3-epoxipropano (Epiclorhidrina):

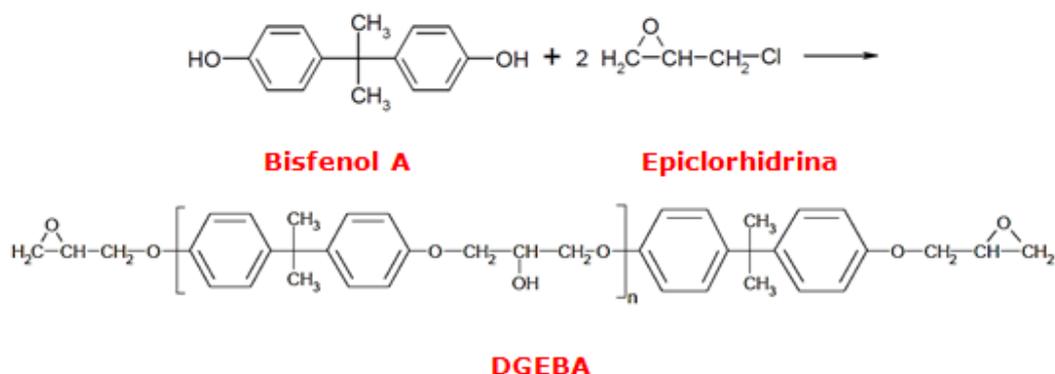


Figura 93. Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclorohidrina para dar DGEBA.

Estos procesos se desarrollan mediante agentes de curado, que promueven los procesos de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas gracias a los

grupos reactivos que poseen. Pueden reaccionar con los grupos epoxi, con los grupos hidroxilo o como iniciadores de procesos de homopolimerización del propio prepolímero (iniciadores catiónicos y aniónicos).²⁷²

Dentro de la investigación científica y empleo industrial de las resinas epoxi, existe una gran variedad de agentes de curado; sin embargo, uno de los más comunes se basa en grupos amina. Las ventajas principales de estos catalizadores son un curado rápido y una buena resistencia química en la resina reticulada, además de poder reaccionar a temperatura ambiente, sin necesidad de proporcionar calor a la mezcla.

Las aminas son compuestos nucleófilos de alta polaridad, pudiendo reaccionar mediante el par de electrones no enlazados y permiten formar un enlace con un electrófilo.

Las aminas empleadas pueden ser primarias, secundarias o terciarias; dando lugar estas últimas a procesos de homopolimerización y contribuyendo a acelerar la curación desarrollada con aminas primarias y secundarias; que al tener hidrógenos activos sí pueden reaccionar directamente con grupos epoxi.

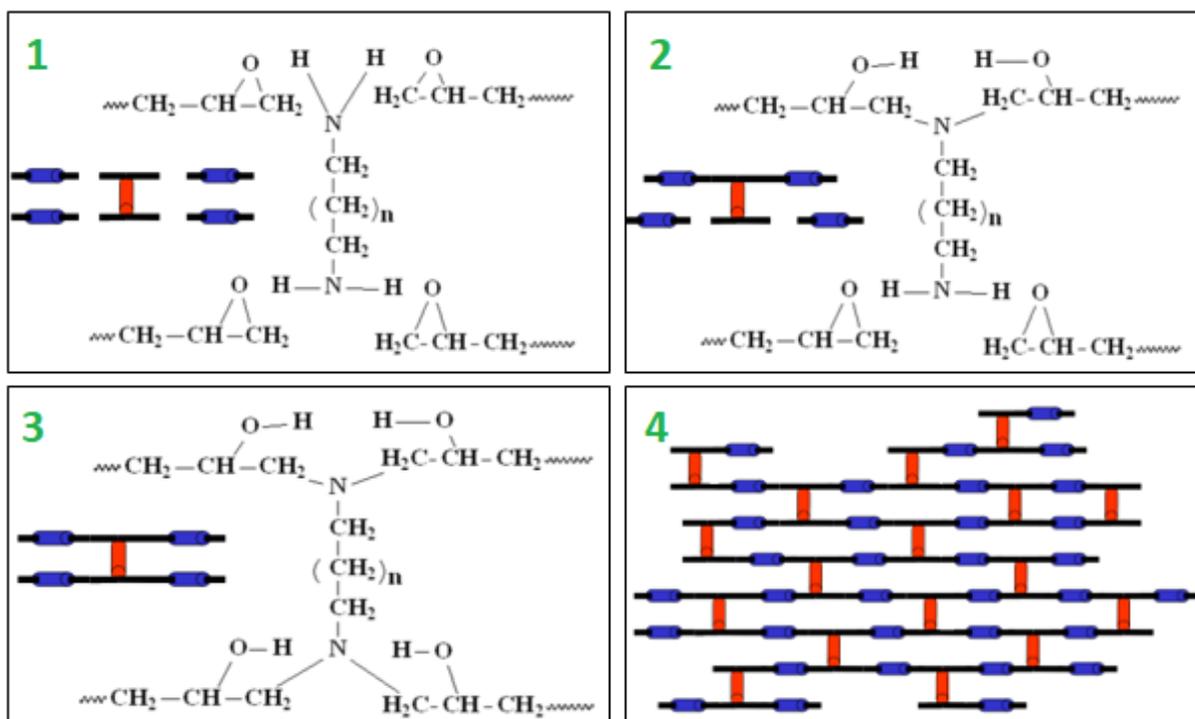


Figura 94. Representación esquemática de la reacción entre los grupos amina y epoxi para dar lugar al entrecruzamiento de las cadenas, y por tanto, la polimerización.²⁷³

El primer paso representado en la Figura 94 corresponde a la apertura del anillo y la unión del endurecedor a la cadena polimérica. Las cadenas crecen y aumenta el peso molecular del polímero; de manera que se crean estructuras ramificadas, como se observa en la Figura 94_4. La polimerización conlleva dos procesos:

- Gelificación: pérdida de fluidez de la mezcla, debido a que tiene lugar una transformación irreversible y repentina del líquido viscoso a un gel elástico. Es un proceso característico de los polímeros termoestables. Es aconsejable conocer el punto de gel de la resina con la que se trabaja; normalmente es una información que aparece en su ficha técnica y es importante para poder manipular la mezcla antes de su curado. Además de a nivel práctico, en este trabajo ha sido importante para comprender los resultados obtenidos en la monitorización de la polimerización de composites GRM-epoxi mediante impedancia electroquímica.

Tras la etapa de gelificación, coexisten en la mezcla una fracción soluble (*sol*) y otra insoluble (*gel*), que irá creciendo progresivamente a expensas del *sol* hasta alcanzar un valor que podría considerarse infinito.

- Vitrificación: se produce cuando la T_g^∞ , temperatura a la que la mezcla completa su conversión, se iguala a la temperatura de curado, lo que supone el paso de un gel elástico a un estado sólido.

La temperatura de transición vítrea, T_g , aumenta al avanzar la reacción de polimerización; pasando del valor inicial (T_g^0) correspondiente con el estado en el que resina y endurecedor no han reaccionado, a un valor máximo de T_g^∞ . Este aumento del valor de T_g significa que las cadenas poliméricas necesitan mayor temperatura para moverse.

Este cambio ocurre normalmente tras la gelificación, aunque puede darse en cualquier fase del curado si la temperatura de la muestra es lo suficientemente elevada. Sólo cuando los polímeros tienen una T_g^∞ menor a la temperatura de polimerización no ocurrirá esta transformación.

En este trabajo se ha empleado una resina epoxi polimerizada con un agente de curado basado en aminas primarias y secundarias. El proceso de polimerización que tiene lugar con este tipo de compuestos es un proceso de poliadición con crecimiento en etapas (Figura 95). Inicialmente las aminas

primarias reaccionan con los grupos epoxi, produciéndose la apertura del anillo y generándose grupos hidroxilo (Figura 95a). Las aminas secundarias formadas (o las presentes en el agente de curado) reaccionan con otros grupos epoxi, generando aminas de tipo terciario y más grupos hidroxilo (Figura 95b). Los grupos epoxi pueden reaccionar con los hidroxilos (esterificación) aunque normalmente esto sólo ocurre a alta temperatura o cuando se da un exceso de epoxi (Figura 95c).^{274,275,276}

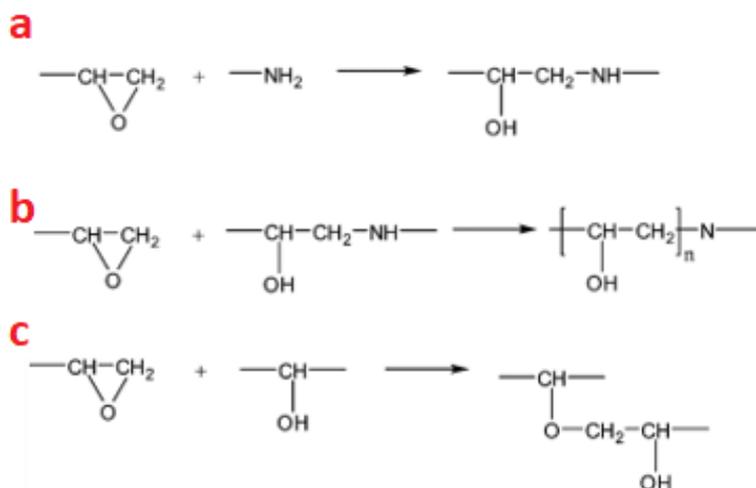


Figura 95. Representación de las reacciones durante la polimerización epoxi-amina.

Capítulo 2.
Experimental

2.1. Técnicas experimentales

Se detallan a continuación los procedimientos experimentales para la caracterización de los materiales grafenoides, la preparación de composites basados en ellos y el estudio de sus propiedades.

Para la caracterización de cada material se han empleado varias de las técnicas que a continuación se detallan. La complementariedad de la información obtenida en cada técnica es absolutamente necesaria; ya que las características básicas de los materiales grafenoides se definen en base a varios parámetros, como es el tamaño lateral de las partículas, el espesor o número de capas que componen los materiales, el área superficial, el contenido en oxígeno (y otros heteroátomos) o el contenido y tipo de defectos; entre otros. De ahí, que para la obtención de una caracterización lo más completa posible, se hayan empleado las siguientes técnicas:

2.1.1. Difracción de Rayos X

Para la caracterización de la estructura de los GRM es posible emplear técnicas como la difracción de rayos X, que proporcionan información sobre el grado de cristalinidad, la exfoliación y el tamaño lateral.

En los difractogramas obtenidos de los materiales, se ha realizado un estudio comparativo mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer, particularizada en el caso de los materiales de carbono por Warren, y el empleo de funciones de Laue, para determinar los parámetros de interés. Las fórmulas empleadas se expresan a continuación:

$$a) d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{002}} \quad b) L_z = \frac{0,9\lambda}{\beta \frac{1}{2} \cos \theta_{002}} \quad c) L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \frac{1}{2} \cos \theta_{110}}$$

Ecuación 11. a) Cálculo de distancia interplanar, b) altura en dirección Z y c) tamaño lateral.

Donde θ corresponde al ángulo máximo de señal de la difracción, $\beta_{1/2}$ es la anchura a media altura de dicho pico de difracción, y se expresa en radianes. De esta manera, pueden calcularse la distancia interplanar, que corresponde con d ; la altura en dirección z (L_z) en el caso de óxidos de grafeno, el plano de difracción corresponde con 001; y la anchura en dirección a, L_a (considerada como tamaño lateral).

La difracción de rayos X permite determinar si los GRM se encuentran en un estado oxidado o reducido de manera rápida y sencilla; ya que la posición del pico de difracción cambia desde los $26,5^\circ$ de 2θ (pico 002 de grafito) en el caso de materiales con alto grado de reducción, hasta 10° - 11° cuando se trata de un óxido de grafeno u óxido de grafito (pico 001) como se observa en la Figura 96. Cuando el óxido de grafito/grafeno presenta moléculas en su interior, como agua por ejemplo, la señal se desplaza a posiciones 2θ más bajas.

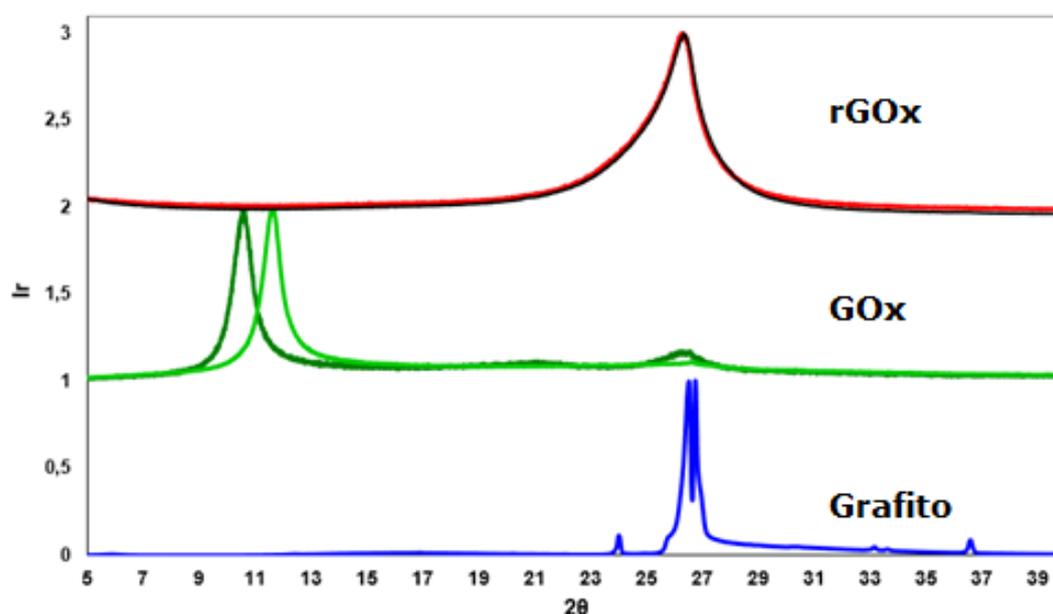


Figura 96. Se muestra un difractograma correspondiente a grafito (azul), dos pertenecientes a óxido de grafeno (verde) y dos de óxido de grafeno reducido (rojo y negro), a intensidad normalizada, donde se pueden comprobar las posiciones de los picos de difracción.

Los GRM presentan altos valores de área superficial específica y baja densidad aparente; lo que puede dar lugar a errores debido a la pequeña cantidad de muestra empleada para la caracterización por DRX. Para evitar estos errores por falta de muestra, se han realizado los difractogramas sobre las muestras previamente compactadas o empastilladas; de 13 mm de diámetro y aplicando 5 toneladas de presión ($3,75 \text{ Tm/cm}^2$). El espesor está entre 0,5 y 1 milímetro, según las características de los propios materiales.

Cuando se ha llevado a cabo el estudio sobre composites, las muestras son cuadradas, de 2x2 centímetros.



Figura 97. Equipo empleado para la adquisición de difractogramas de rayos X en polvo.

Los difractogramas han sido adquiridos en Rigaku MiniFlex II a 30kV y 15 mA, en radiación Cu $K\alpha$. La velocidad es de $0,005^\circ$, barriendo ángulos de 2θ entre 3° y 60° . Los resultados son analizados y presentados en el software PDXL2.

2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y FESEM)

Para el estudio de la morfología y dimensiones de los materiales, se ha empleado la microscopía de barrido electrónico, conocida por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy).

Se emplea un haz de electrones, de longitud de onda corta, cuya energía puede alcanzar hasta 50 keV. Este haz incide sobre la superficie de la muestra, realizando un barrido en las direcciones de los ejes x e y ; construyendo un mapa de la misma.²⁷⁷

Las interacciones entre el haz electrónico y la muestra generan electrones que son captados por los detectores. Los electrones denominados secundarios surgen de los átomos más cercanos a la parte superficial de la muestra, y los electrones retrodispersados, son los que han sido reflejados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad que poseen todos ellos dependerá directamente de la topografía de la muestra.

La identificación de los elementos químicos de la muestra puede realizarse mediante EDS o EDX (*Energy Dispersive Spectroscopy*), ya que la interacción con los electrones más internos de los átomos de la muestra genera radiación que posee una energía característica, correspondiente al

elemento del que proviene y de la transición de la que se produce, siendo posible la identificación atómica a partir del espectro de emisión de rayos X.

Para observar las muestras es necesario que estas tengan capacidad para la conducción de la corriente eléctrica; de manera que se evite la acumulación de cargas y se produzcan daños en la muestra debido a la radiación. Por este motivo, en las muestras de baja conductividad o carácter aislante, se debe disponer sobre la superficie una capa conductora metálica. Esto se denomina comúnmente como *sputtering*.

El desarrollo de los microscopios denominados FESEM (por sus siglas *Field Emission Scanning Electron Microscope*) comenzó en los años 80. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados; lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,02 - 5 kV).²⁷⁸ Esto minimiza el efecto de carga en especímenes no conductores y evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Las micrografías han sido adquiridas empleando un microscopio Hitachi S-2400 (18kV) provisto con detector XFlash 5010, de la marca Bruker. Para obtener una dispersión de los GRM, han sido previamente sometidos a un doble tratamiento de ultrasonidos; aplicando ultrasonidos de baño (8 minutos) y ultrasonidos de barra (15 minutos con una punta de 7 mm de diámetro; 25 de amplitud y 100% ciclo; equivalente a un poder acústico de 300W/cm²) en un volumen de 40 mL de isopropanol. Una gota de la dispersión se deposita sobre un portamuestras de aluminio y se deja evaporar a temperatura ambiente.

Las imágenes de SEM de los composites se han adquirido tras la realización de criofractura con nitrógeno líquido del composite. Para visualizar las muestras, se realizó el *sputtering* mediante el equipo *Emitech SC7620*, durante 40 segundos para la deposición de una fina capa de Au/Pd.

Las micrografías de materiales grafénicos obtenidas mediante SEM permiten observar el tamaño de las láminas y su morfología. Típicamente, los GRMs obtenidos mediante procesos de LPE presentan menor tamaño; mientras que

los obtenidos mediante procesos de oxidación suelen asociarse con láminas de mayor dimensión y una apariencia donde destacan los plegamientos e irregularidades en los bordes, como arrugas, debidos a los procesos sufridos; como muestra la Figura 98.



Figura 98. Fotografía del microscopio empleado y micrografía de SEM de un GRM obtenido mediante procesos OER.

2.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Mediante microscopía eléctrica de trasmisión, conocida como TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscopy) los electrones que difractan al atravesar la muestra, generando un difractograma. La transformación de éste mediante lentes magnéticas permite obtener una imagen, que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de las direcciones²⁷⁹. Al igual que ocurre en el análisis por microscopía SEM, la morfología de los materiales obtenidos mediante procesos diferentes (LPE/OER) se revela distinta también en TEM.

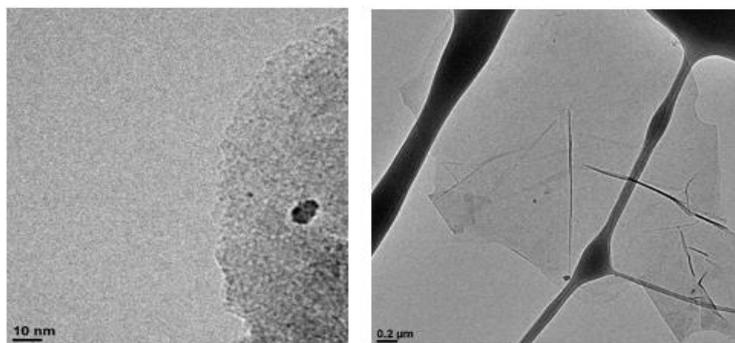


Figura 99. Aspecto típico de materiales grafenoides; la muestra de la izquierda corresponde con un grafeno preparado mediante exfoliación en medio líquido, mientras que la de la derecha corresponde con uno obtenido por oxidación, exfoliación y posterior reducción de grafito.

Se ha analizado la apariencia, en especial el grado de exfoliación, de los materiales grafenoides. Las imágenes han sido adquiridas empleando un microscopio JEOL (modelo JEM-2010), con un detector INCA Energy TEM 100 X-ray y cámara GATAN (SC600ORIOUS). El procedimiento para la preparación de las suspensiones en isopropanol es el mismo que el previo a las imágenes de SEM.

2.1.4. Difracción láser

La difracción láser mide las distribuciones del tamaño de las partículas a través de la variación angular en la intensidad de la luz dispersada cuando un haz láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños con respecto al rayo láser y las partículas que tienen dimensiones más pequeñas, la dispersan en grandes ángulos.

La teoría Mie (recomendada para la medida de partículas inferiores a 50 micras)²⁸⁰ analiza los datos de intensidad de dispersión angular de la luz para calcular el tamaño; indicando un diámetro de esfera equivalente en volumen.

Se han obtenido los parámetros D_{10} , D_{50} y D_{90} ; que corresponden al tamaño de partícula para el que un 10%, 50% y 90% de la distribución es de un tamaño inferior. En este caso, el D_{50} corresponde con el tamaño medio.

Debe tenerse en cuenta que las partículas que se analizan en este trabajo no son esferas; si no de morfología laminar. También debe considerarse que las partículas de mayores dimensiones contribuyen al resultado en mayor medida que las pequeñas.

Las medidas que aparecen en este trabajo se han realizado sobre los GRMs en polvo. El equipo empleado para realizar las determinaciones es el Mastersizer 3000, de Malvern.

2.1.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas más usadas para la caracterización de materiales grafénicos, ya que nos proporciona información de tanto de la estructura, como la presencia de defectos, tipo o distancia entre los mismos.

Se define como espectroscopía vibracional, ya que estudia las vibraciones de las moléculas y átomos que componen el material. Su acoplación a un microscopio confocal permite eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco.

El fundamento físico en el que se basa es la interacción de los fotones de la luz sobre una molécula. La mayor parte de la interacción produce choques elásticos, de igual longitud de onda que la radiación incidente (llamados Rayleigh). Una parte minoritaria (se calcula que es menor al 0,001% del total) produce choques inelásticos, conocidos como Raman; en honor al científico que la descubrió en 1928. La luz dispersada presenta una variación en su energía, que es debida a la interacción con la muestra. Según sea ésta, el desplazamiento variará; por esta razón, los espectros representan la intensidad frente al desplazamiento (cm^{-1}) sufrido.

Desde hace décadas se emplea esta técnica para el estudio de las superficies de grafito, grafitos expandidos, negros de humo y otros tipos de cargas carbonosas. En la última década se ha desarrollado un amplio estudio de las bandas características de estos materiales mediante la microscopía Raman. Esto permite determinar con agilidad la calidad del material, el número de defectos, el grado de exfoliación y el tamaño lateral.

Uno de los grandes pilares para la interpretación de los espectros de RAMAN es conocer la naturaleza y origen de los picos. Este hecho es especialmente relevante en el caso del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, debido principalmente al solapamiento de bandas. Muchas veces se ha empleado la relación entre los picos D y G para evaluar *la calidad* (entendiéndose por calidad el grado de reducción) de los materiales grafénicos. Sin embargo, es inviable para el caso del GO y rGO debido al solapamiento de las bandas G y D'.

En dichos espectros destacan principalmente los picos o bandas G y 2D (a veces también indicado como G'), con un desplazamiento $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ y $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.²⁸¹ La banda G ha sido atribuida a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} ,²⁸² siendo la intensidad de esta banda muy dependiente del tamaño de los dominios de carbono con hibridación sp^2 . La banda 2D, es un sobretono de otra banda, la

banda D, cuya aparición $\approx 1360 \text{ cm}^{-1}$ es característica de la presencia de defectos y desorden (el pico 2D es activo en Raman sin activación por un defecto), de manera que cuanto menor sea su intensidad menor será la cantidad de defectos de la lámina.

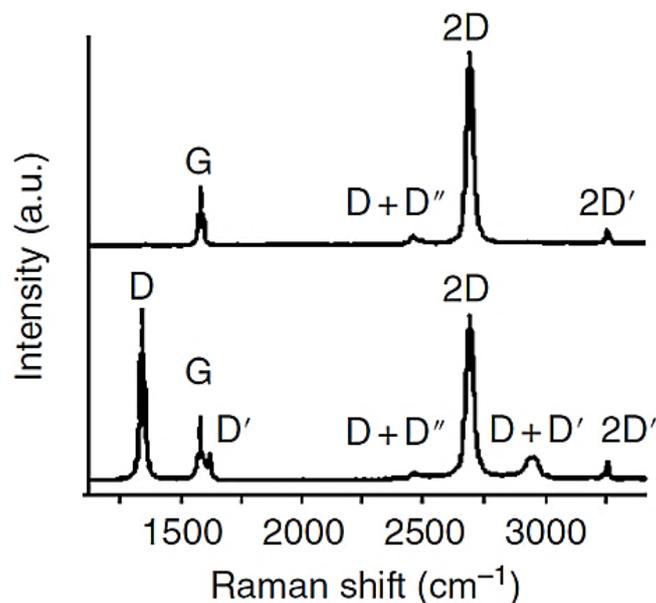


Figura 100. Espectro Raman de grafeno (arriba) y grafeno con defectos (abajo) con los picos principales etiquetados como D, G y 2D.²¹⁵

En la Figura 101²¹⁵ se observa como desaparece la banda D después de un tratamiento térmico a alta temperatura y la banda 2D crece de forma significativa. Cuando la amorfización del grafeno es muy importante, la banda D tiende a desaparecer. Este pico D, modo A_{1g} , atribuido a movimientos radiales de los átomos de carbono dentro del anillo aromático, es de tipo dispersivo, debido a la interacción de fonones y electrones, y en función de la longitud de onda de excitación su posición puede suele situarse entre $\approx 1310 \text{ cm}^{-1}$ (excitación láser rojo) y 1400 cm^{-1} (excitación ultravioleta).²⁸³

La banda 2D es de gran utilidad ya que existe una dependencia entre su morfología y posición con el número de láminas presentes en la muestra;²⁸⁴ de manera que si la muestra posee cierto ordenamiento es posible estimar si se trata de un grafeno *monolayer*, *bilayer* o *fewlayer* de hasta 5 láminas. Por encima de 5 capas, varias investigaciones sostienen que no es posible distinguir de una manera clara un grafeno *fewlayer* de un grafito.

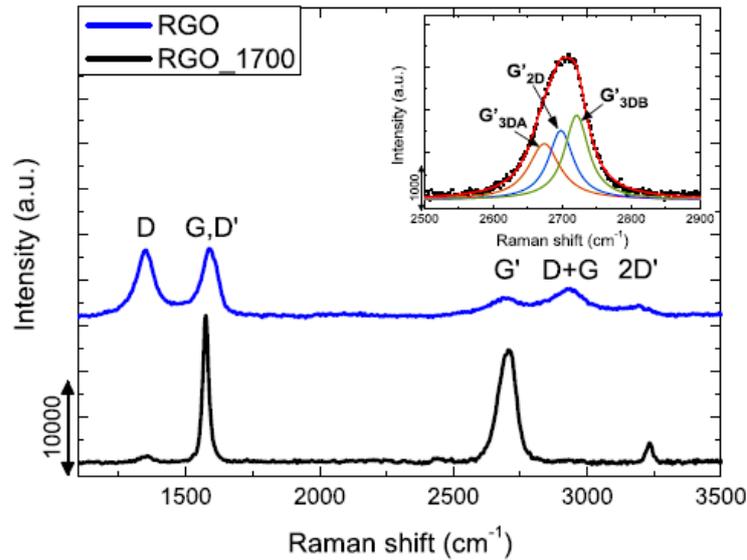


Figura 101. Espectros Raman del material rGO antes (en azul) y después (en negro) del tratamiento a 1700°C.²¹⁵

Además de estos picos principales, en el espectro también pueden verse, según el tipo de muestra, otros picos como D' $\approx 1620\text{ cm}^{-1}$, atribuido a un modo inducido por el desorden debido a defectos en el cristal,²⁸⁵ mientras que otros autores lo atribuyen a vacantes dobles que corresponden a anillos pentagonales y octogonales, habitualmente conocidos como defectos 5-8-5.²⁸⁶ La banda D' aparece solapada con la banda G y el pico 2D' $\approx 3250\text{ cm}^{-1}$, sobretono de D', así como también otros picos, $\approx 2450\text{ cm}^{-1}$ (D+D'') y $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$ (D+D'); que son sobretonos correspondientes a procesos de resonancia de fonones de diferentes orígenes.

Banda	Posición (cm ⁻¹)
C	~ 40
D*	~ 1150
D	~ 1350
D''	~ 1500
G	~ 1580
D'	~ 1620
2D	2D2 = ~ 2725
	2D1 = ~ 2680
D+D''	~ 2450
3S	~ 2900
2D'	~ 3200

Tabla 6. Posiciones de las bandas características en los GRM en RAMAN a 532 nm de excitación laser.

Otras interbandas de muy baja intensidad aparecen en los materiales gráfenicos con defectos: la banda D* que aparece entre 1150 y 1200 cm^{-1} suele ser atribuida a los defectos $\text{sp}^2\text{-sp}^3$, que suelen aparecer en las fronteras de grano, mientras que otra banda la D'' (que aparece entre 1500 y 1550 cm^{-1}) presenta gran controversia en cuanto a su atribución y depende enormemente del tipo de funcionalización/oxidación, etc.

La anchura de los picos (FWHM) tiende a disminuir al aumentar el grado de reducción, así por ejemplo la banda D disminuye su anchura (FWHM, denominada Γ_D) de 120 cm^{-1} para un contenido en Csp^2 del 65-70% hasta 90 cm^{-1} para contenidos de más del 80% de C- sp^2 . A mayor porcentaje de C- sp^2 , la anchura de la banda D se reduce hasta Γ_D menores a 40 cm^{-1} .

Tradicionalmente se ha empleado la relación I_D/I_G para caracterizar la evolución de los defectos, sin embargo, durante el proceso de reducción esta relación aumenta para reducciones medias o altas, y disminuye cuando la reducción es muy alta.²⁸⁷ Este hecho es debido a la variación entre la distancia entre los defectos; y se relaciona con la transición Stage1/Stage2, como se comenta más adelante.

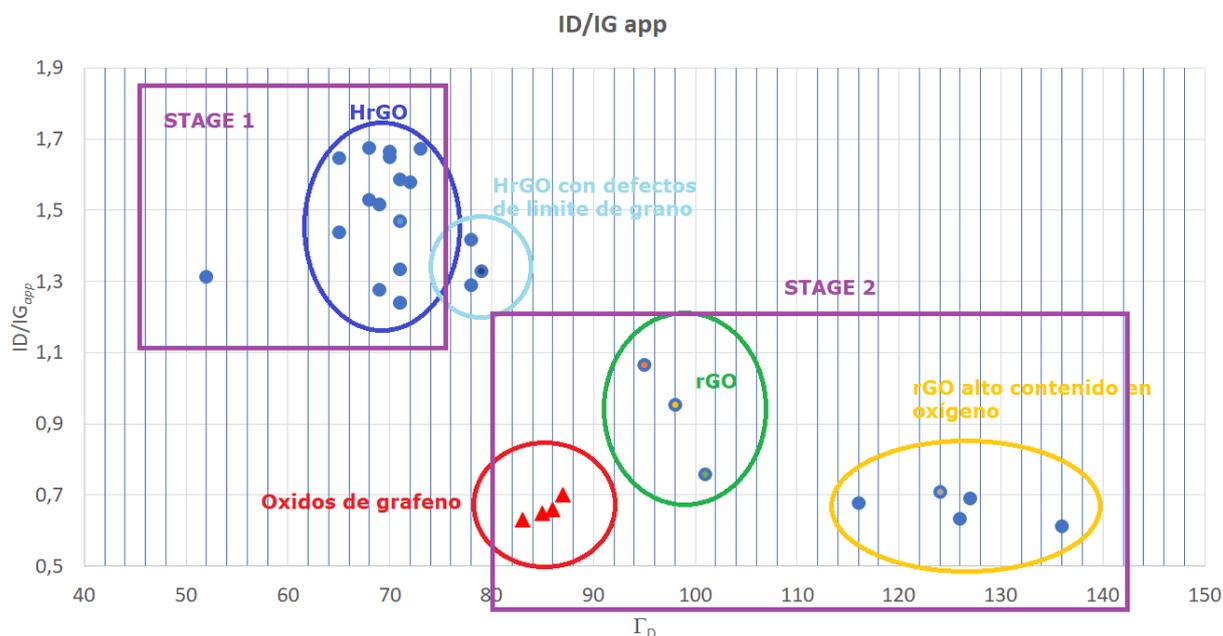


Figura 102. Representación gráfica de la relación I_D/I_{Gapp} frente a Γ_D para diferentes tipos de materiales gráfenicos [Resultados sin publicar J. Gómez et al].

El pico D' aparece en el espectro de todos los grafenos con defectos, por lo que puede ser una herramienta para la caracterización de los mismos. Sin embargo, debido al solapamiento de las bandas D' y G, dando lugar a una banda que puede denominarse G_{app} o G aparente²⁸⁸ (Figura 103). Este solapamiento, impide la medida correcta de la intensidad y posición de este pico D' aunque pueda hacerse una deconvolución del pico G_{app} . El pico de transición de segundo orden de D' (2D') no se solapa con otros picos y aparece tanto en grafenos con defectos como en los prístinos, al igual que ocurre con la banda 2D.

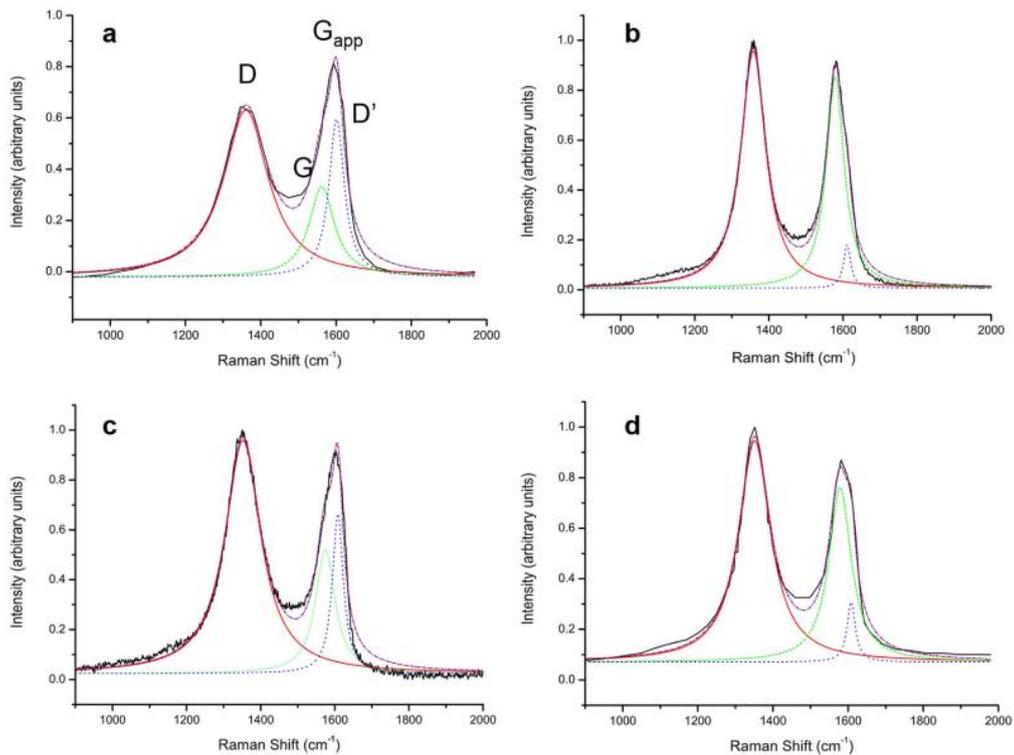


Figura 103. Ejemplo de las bandas D y G_{app} para GO y rGO (reducido térmicamente a 1000°C) (a vs b) y GO y rGO reducido con hidracina (c vs d).²⁸⁸

Cuando procedemos a la reducción del óxido de grafeno a rGO o grafeno (por ejemplo óxido de grafeno reducido con relación C/O > 250:1), la banda 2D' sufre un desplazamiento a mayores energías de hasta $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$,²⁸⁹ por lo que la distancia entre las bandas 2D' y G_{app} se incrementa.

Por otro lado, podemos calcular D'_{inf} como sugieren King et al,²⁸⁸ dividiendo por la mitad el valor de la posición de la banda 2D', teniendo en cuenta que no se espera que esta banda varíe tanto como lo hacen los modos 2D y D.²⁸³

El cálculo de la relación $D'_{inf} - G_{app}$ se ha relacionado con la relación C/O calculada mediante XPS, y permite determinar de una manera sencilla el grado de reducción y tipo de material [GO/rGO/grafeno] que se está estudiando, sugiriéndose las siguientes relaciones:²⁸⁸

$$\text{Para GO} = D'_{inf} - G_{app} < 0 \quad (C/O < 10)$$

$$\text{Para rGO} = 0 < D'_{inf} - G_{app} < 25 \quad (10 < C/O < 500)$$

$$\text{Para Grafeno} = D'_{inf} - G_{app} > 25 \quad (C/O > 500)$$

La banda 2D cambia de morfología y posición con el nivel de exfoliación del material. Como se observa en las Figura 104. En el caso del espectro del grafito, se distinguen dos componentes y la morfología del pico es claramente asimétrica. Sin embargo, con la exfoliación del grafito para obtener grafeno (o fewlayers grafeno), se ve un desplazamiento a longitudes de onda superiores y una morfología más simétrica; hasta desaparecer la componente 2D₂ correspondiente al grafito de partida. El análisis de esta banda y sus componentes, permite obtener información sobre el grado de exfoliación y también; en combinación con otras bandas, sobre el grado de reducción.

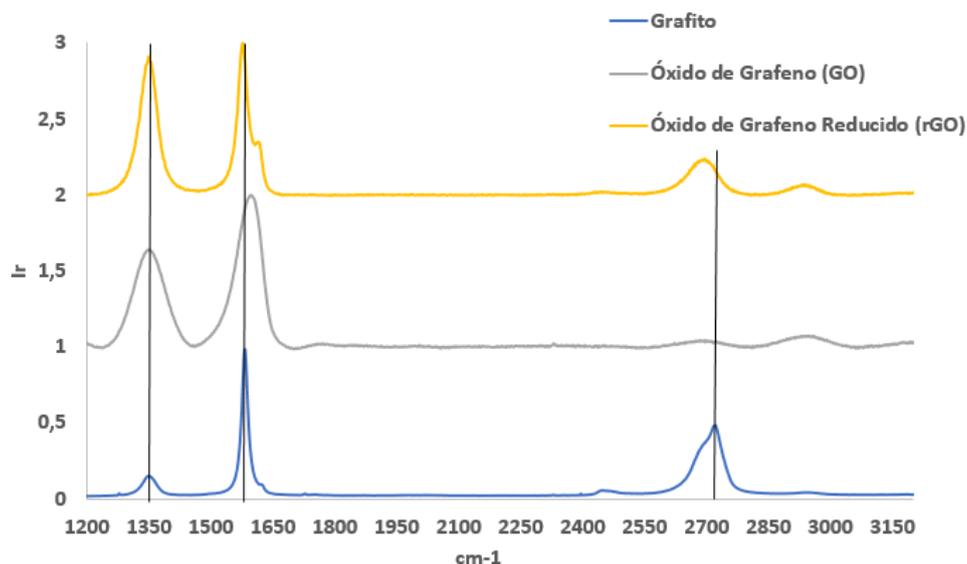


Figura 104. Espectros Raman característicos de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Las líneas negras marcan posiciones habituales en las que aparecen las bandas D, G y 2D.

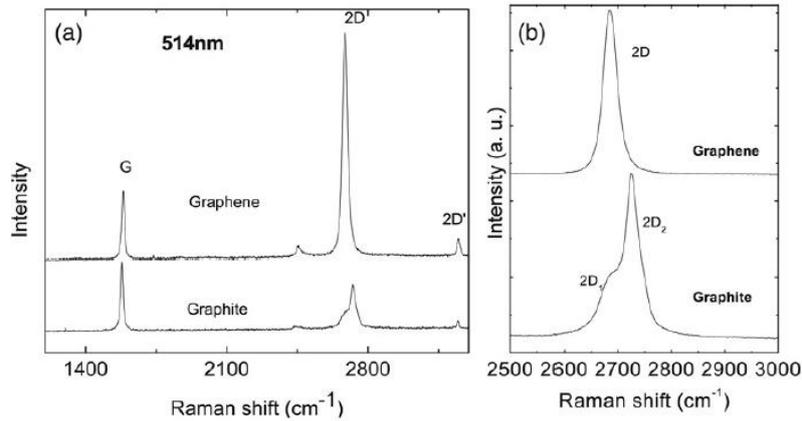


Figura 105. Espectros Raman característicos de grafito y grafeno monocapa.²⁸¹

Hay que destacar que Coleman et al⁶² han desarrollado ecuaciones (Ecuación 12 y Ecuación 13) para determinar el número de capas que componen los materiales grafenoides (N_G) en función de la intensidad de las dos componentes de la banda 2D. Esta ecuación es válida para varios tipos de materiales grafenoides, como por ejemplo los preparados mediante exfoliación en fase líquida. Sin embargo, no puede emplearse para los sistemas GO/rGO debido a la modificación que sufre la banda 2D por la aparición de un gran número de defectos y a la distancia entre los mismos.

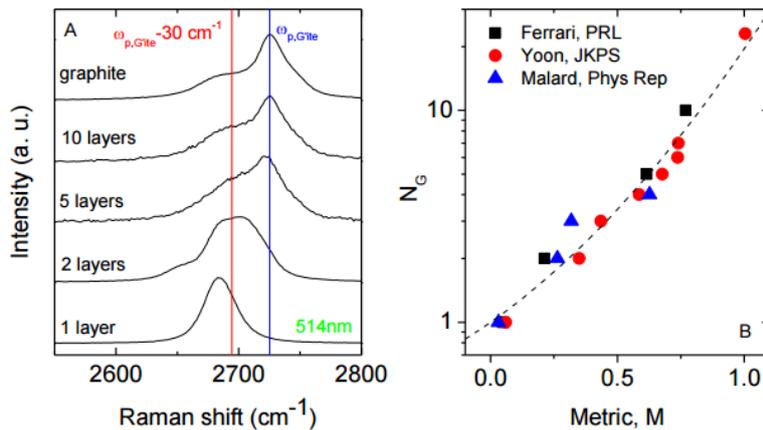


Figura 106. A la izquierda, espectros Raman (se muestra la banda 2D) de materiales grafenoides de diferentes espesores, obtenidos mediante exfoliación micromecánica, representando en rojo y azul las posiciones empleadas para el cálculo del factor M . Derecha, representación del número de capas, N_G , frente a el parámetro M de diferentes materiales y el ajuste experimental realizado (línea de puntos).⁶²

Se calcula un factor matemático (M) basándose en las intensidades de las componentes de la banda 2D del grafito de partida y del material obtenido (Ecuación 12).

$$M = \frac{\frac{I_{\omega p}}{I_{\omega s}}(\text{grafeno})}{\frac{I_{\omega p}}{I_{\omega s}}(\text{grafito})}$$

Ecuación 12. Expresión para el cálculo del factor M en función de la intensidad de la banda 2D del grafito y grafeno.

Donde $I_{\omega p}$ corresponde a la intensidad de la componente 2D₂, a $\sim 2725 \text{ cm}^{-1}$, y $I_{\omega s}$ se define como la intensidad de la componente 2D₁, fijada en 30 cm^{-1} menos que $I_{\omega p}$ (es decir, en 2695 cm^{-1}).

El análisis realizado a espectros de materiales grafenoides de espesor conocido ha demostrado una relación entre el factor M y el número de capas, expresado como Ng.

$$Ng = 10^{0,84M+0,45M^2}$$

Ecuación 13. Número de capas en función del factor M.

Además de la cantidad/distancia entre defectos, la espectroscopía RAMAN puede emplearse para evaluar la naturaleza de estos defectos. Sato et al²⁹⁰ y Cançado et al²⁹¹ diferencian entre 2 estados principales en los grafenos defectivos: Stage 1 y Stage 2 y otros stages (como el 3 en el que el grado de amortización es importante). Es especialmente relevante la diferencia entre Stage 1 (baja concentración de defectos) en los que la estructura en hexagonal del grafeno se muestra bastante intacta y en las que los dominios de C-sp² contienen al menos 300 átomos, y Stage 2 (alta concentración de defectos) en la que los dominios de C-sp² son más pequeños.

La evolución entre stage 1 y 2 puede monitorizarse mediante RAMAN.²⁹² En stage 1, conforme aparecen más defectos frente a un grafeno pristino, la evolución de las bandas de RAMAN siguen este orden:

1. El pico D aparece y la relación de ID/IG se incrementa
2. Aparece el pico D'
3. Los picos se hacen más anchos
4. En el caso del grafito, los picos D y 2D pierden su estructura de doblete

5. Aparece el pico D+D'
6. Al final del stage 1, las bandas G y D' son muy anchas y solapan

En el stage 2, la evolución del espectro de RAMAN sigue este orden:

1. La posición del pico G_{app} disminuye de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$.
2. La relación de Tuinstra y Koenig²⁸² TK, falla.

$$[I_D/I_G = C(v_L)/L_a]$$

Siendo L_a el tamaño lateral y $C(v_L)$ una constante que depende del laser, 4,4 para 514 nm.

3. El pico G se hace cada vez más dispersivo y además esta dispersividad varía con la energía del láser.
4. Los picos de segundo orden se muestran poco definidos y aparecen bandas anchas de baja intensidad entre $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$.

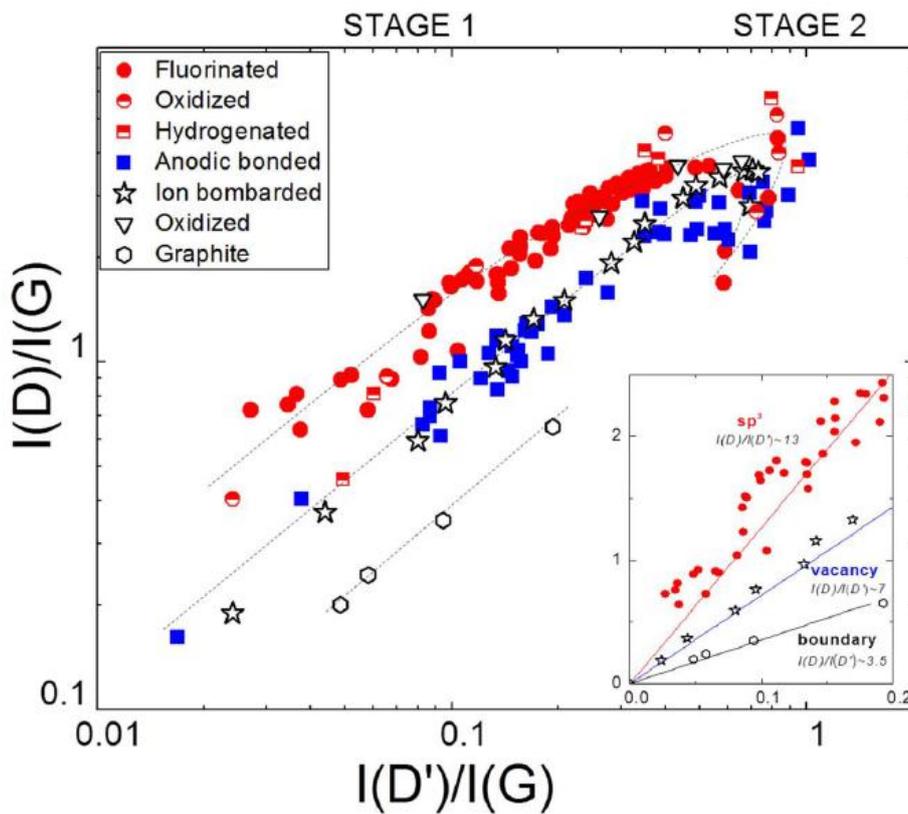


Figura 107. Representación de las relaciones I_D/I_G vs $I_{D'}/I_G$ de materiales grafenoides analizados con diferentes tipos de defectos. Las líneas punteadas muestran la tendencia (solo como guía). En el recuadro se esquematizan la posición en el gráfico según el tipo mayoritario de defectos.²⁹³

Esta determinación puede realizarse mediante el cálculo de la relación de intensidad entre las bandas I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$.²⁹³

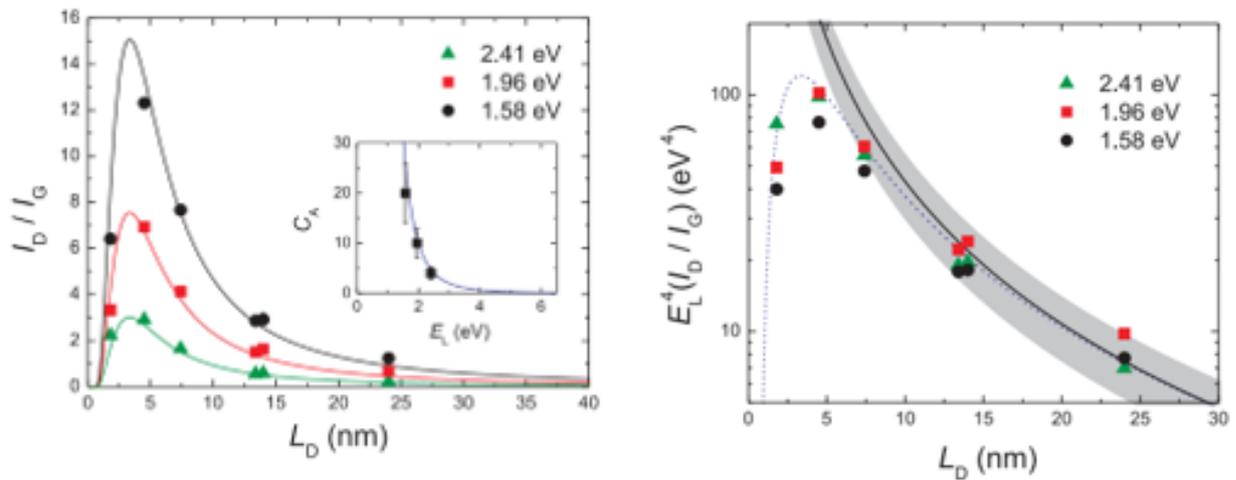


Figura 108. Relación entre I_D/I_G vs L_D y representación del producto de E_L^4 por (I_D/I_G) vs L_D .²⁹⁴

Para diferenciar entre Stage 1 y Stage 2 se introduce la medida L_D , que representa la distancia media entre dos defectos. I_D/I_G es proporcional $1/L_D^2$. La transición entre Stage 1 y 2 suele considerarse cuando:

$$I_D/I_G \approx 3 \text{ a } 2,41 \text{ eV (514 nm)}$$

$$I_D/I_G \approx 3,8 \text{ a } 2,33 \text{ eV (532 nm)}$$

Lo que corresponde a $L_D \approx 2-5$ nm (ver Figura 108). En Stage 1 se puede emplear la ecuación de Caňado²⁹⁴ para determinar la distancia entre defectos L_D y la densidad de los mismos n_D cuando $L_D > 10$ nm. Para el cálculo de L_a (tamaño cristalino en el plano) se puede utilizar la fórmula de Caňado²⁹⁵ (ver Ecuación 14), y en este caso no depende del stage.

$$L_D^2 (\text{nm}^2) = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad L_a (\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

$$n_D (\text{cm}^{-2}) = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)$$

Ecuación 14. Fórmulas propuestas para el cálculo de L_D y L_a .^{294,295}

Finalmente, es necesario comentar que los tres tipos de posiciones defectivas:

Enlace o hibridación sp^3 ; debida a enlaces con oxígeno u otros átomos. El carbono pierde la hibridación sp^2 para enlazarse.

Vacante, cuando alguna posición atómica no está ocupada por un átomo de carbono. Suelen originarse durante procesos de reducción térmica rápida que causan la ruptura del enlace, liberando CO o CO₂.

1. Límite de grano. Son los bordes de la lámina, en los cuales, los átomos de carbono no pueden presentar un enlace sp^2 con otro carbono, ya que son la última posición. Su concentración es muy alta en grafenos de tamaño lateral pequeño, donde la cantidad de posiciones atómicas que ocupan un borde es alta respecto al total de átomos.

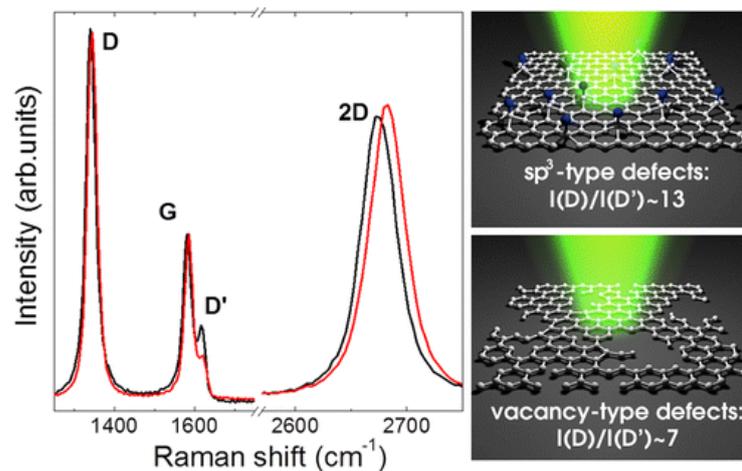


Figura 109. Espectro de RAMAN de las bandas D, G, D' y 2D y esquema del tipo de defecto sp^3 y de vacante.²⁹³

La dispersión de los materiales grafenoides dentro de una matriz también puede ser evaluada mediante microscopía Raman, determinando aspectos como la calidad de la dispersión, e incluso la compatibilidad/interacción entre el grafeno y la matriz.²⁹⁶

Los espectros Raman, tanto de los materiales grafenoides como de los composites preparados, han sido adquiridos en un microscopio confocal Raman Renishaw inVia. El sistema consta de un detector CCD y un láser de 532 nm de longitud de onda. De acuerdo a las características de los diferentes materiales grafenoides empleados, se ha empleado un aumento de entre x50 a x1000. Los objetivos disponibles son x5, x20, x50 y x100. Para la obtención de espectros significativos, se han realizado mapeos en varias zonas de

muestra. Se adquieren 25 puntos en áreas de 50x50 micras. El análisis y la deconvolución de las muestras se ha realizado empleando el software Wire.



Figura 110. Equipo empleado, que consta de espectroscopio Raman acoplado a microscopio óptico (hasta x100 de magnificación).

2.1.6. Determinación del área superficial específica mediante el método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El proceso de adsorción física de gases por parte de un sólido es fundamentalmente un fenómeno termodinámico entre las dos fases implicadas: la superficie y el gas. Las fuerzas que se implican son de dos tipos: físico y químico, dando lugar a la adsorción física (fisorción, debido a las fuerzas atractivas y repulsivas) y a la adsorción química (quimisorción, debida a la formación de enlaces entre los átomos o iones de la superficie del sólido y las especies adsorbidas), respectivamente. Ambos pueden ocurrir (y suelen hacerlo) de forma paralela. El proceso de adsorción a temperatura constante (conocido como isoterma de adsorción) puede seguirse por la medida del descenso de la presión (y/o volumen) de gas o el aumento del peso del adsorbente. Para un gas adsorbido en un sólido dado, a temperatura constante, se define mediante la Ecuación 15.²⁹⁷

$$x = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T$$

Ecuación 15. Cantidad de gas adsorbida en función de la presión y la temperatura.

Donde x es la cantidad adsorbida, P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción (T) y la relación P/P_0 representa la presión relativa. La representación de x versus P/P_0 es la isoterma de adsorción. Las formas de las isotermas varían según la naturaleza del adsorbente principalmente, proporcionando información sobre los procesos de interfase. De acuerdo a Brunauer, Deming, Deming y Teller, existen seis tipos de isotermas, representadas en la Figura 111.

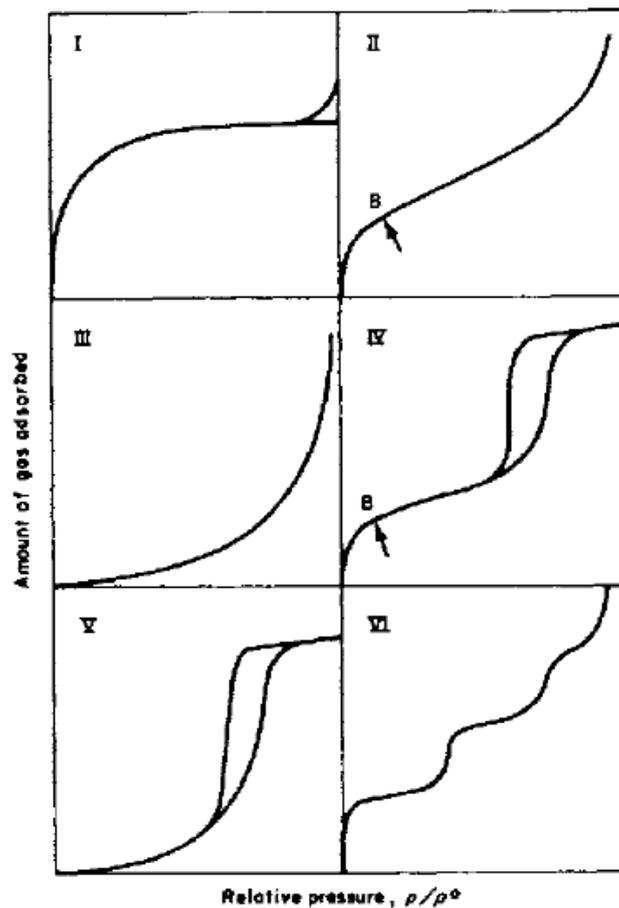


Figura 111. Clasificación BDDT de las isotermas de adsorción.²⁹⁷

La existencia de heterogeneidades en los sólidos genera interferencias, conocidas como poros. La clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por el IUPAC, que señala tres grupos:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Existen diversos métodos de cálculo para determinar la superficie específica de adsorción (Langmuir, Frenkel-Halsey-Hill y modelos exponenciales); sin embargo, el método BET (denominado así por sus desarrolladores: Brunauer-Emmett-Teller) está considerado por la mayor parte de investigadores como el que proporciona los valores de superficie específica más fidedignos y de mayor confianza, especialmente cuando se aplica a sólidos que no contienen microporos; como en el caso de varios de los materiales grafenoides analizados. Está basado en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción (fisorción).

La forma práctica de la ecuación para su representación gráfica es la que aparece en la Ecuación 16:²⁹⁷

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0}$$

*Ecuación 16. Fórmula para la representación gráfica de los procesos de adsorción y desorción.*²⁹⁷

Donde P y P₀ son la presión y la presión de saturación del adsorbato respectivamente; V el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m es el volumen correspondiente a la monocapa y C es una constante dependiente de los calores de adsorción y licuefacción. La representación de P/V(P₀-P) frente a P/P₀ permite obtener los valores de V_m y C.

El área específica teórica de grafeno monocapa es 2630 m²/g,²⁹⁸ por lo que se ha propuesto una relación para el cálculo del número de capas de un material grafénico, que consiste en dividir el valor teórico de BET entre el valor obtenido en cada caso:²⁹⁹

$$N_G = \frac{2630}{A_{BET}}$$

*Ecuación 17. Cálculo del número de láminas del material grafénico (N_G) según su área superficial (A_{BET}).*²⁹⁹

Debe tenerse en cuenta que los materiales grafénicos en polvo suelen presentarse apilados; es decir, no existe interacción química entre ellos, son láminas "independientes", pero se encuentran dispuestas de manera superpuesta. Esto puede explicar que los valores obtenidos experimentalmente sean menores al valor teórico; ya que la posición de una

lámina cercana a otra produce una disminución de la superficie disponible para adsorción de gas.³⁰⁰ Algunos autores consideran que valores de área de entre 600 y 700 m²/g puede considerarse que están principalmente constituidos por grafeno monocapa, o grafeno con un alto porcentaje de material monocapa.³⁰¹ Incluso para materiales preparados por LPE, se ha considerado que los valores obtenidos de BET se sitúan en torno a 59,4 m²/g y 42 m²/g en el caso de monocapa (*singlelayer*) y *fewlayer*, respectivamente.³⁰⁰

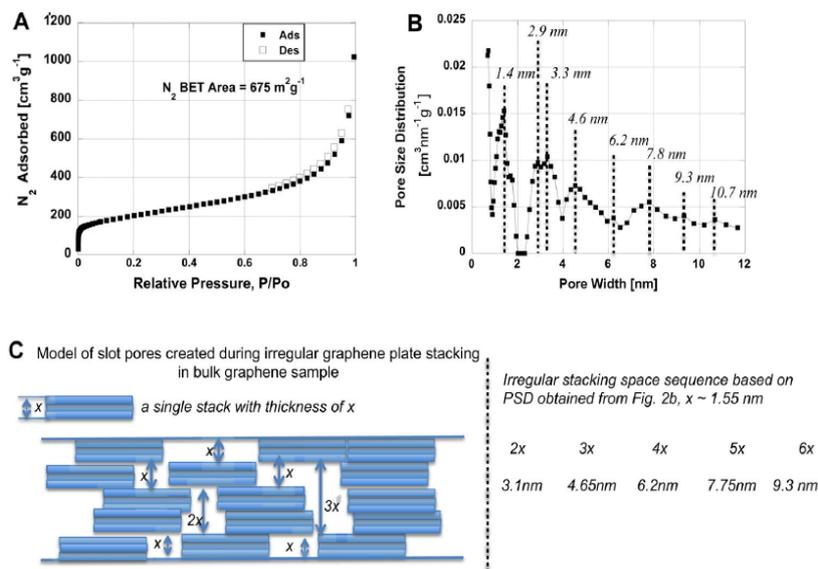


Figura 112. Resultados e interpretación de isoterma de adsorción BET (N_2 a 77K) y su interpretación de existencia de poros de diferentes tamaños, debido al apilamiento de las láminas.²⁹⁹

En el presente trabajo, el área BET ha sido estudiada mediante isothermas de adsorción-desorción en N_2 a 77K; empleando un equipo automático volumétrico Micromeritics ASAP 2010. Las muestras son previamente desgasificadas durante 5 horas a 150°C, y se emplean aproximadamente 100 mg de muestra.

2.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía electrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) proporciona información sobre los enlaces químicos presentes en la superficie de la muestra. Es una técnica de análisis cualitativa y también cuantitativa, ya que la deconvolución de los espectros permite obtener la cantidad de átomos presentes en la superficie, su estado de oxidación y la coordinación.³⁰²

La técnica se basa en la transferencia de energía de un fotón a un electrón, que se encuentra en un orbital atómico, produciéndose la emisión de dicho electrón del átomo. Esto sucede cuando la energía del fotón es suficiente, y se conoce como efecto de fotoemisión. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación. La energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes y se puede determinar empleando la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - KE$$

Ecuación 18. Relación entre la energía de enlace del electrón en el átomo y la energía cinética que adquiere tras su excitación con una fuente de rayos.

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón detectado, medida por el espectrómetro del XPS. Aunque debe incluirse en la ecuación un término correspondiente a la función de trabajo del espectrómetro, ϕ_{sp} (la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío):

$$E_B^f = h\nu - KE - \phi_{sp}$$

Ecuación 19. Relación entre la energía de enlace del electrón en el átomo y la energía cinética que adquiere tras su excitación con una fuente de rayos, considerando la función de trabajo del espectrómetro.

Átomo	Tipo de enlace	Energía de enlace (eV)
C 1s	C=C	284,5
	C-C	285,5
	-C-O	286,5
	-C=O	287,5
	-COOH, -COOR	289,3
	$\pi-\pi^*$	290,6
O 1s	-C=O	530,3
	-C-O	532,4
	-COOH, -COOR	534,1
	O (O ₂ /H ₂ O)	531,3

Tabla 7. Energías de enlace según tipo en los átomos de C 1s y O 1s.

Esta técnica es útil para el estudio de las superficies, se calcula que no es posible obtener información de una profundidad mayor a los 12 nm. Suelen

emplearse fuentes monocromáticas para evitar el ensanchamiento de los picos y reducir el ruido y los picos satélites. La radiación Mg $K\alpha$ y Al $K\alpha$ son las más empleadas por tener un menor ancho de línea.³⁰³

Además de la determinación del contenido en oxígeno y del tipo de enlace carbono-oxígeno que existe en el plano, cabe destacar que la presencia de un pico en posiciones 290,6-290,8 eV se relaciona con un alto grado de aromaticidad de la estructura,³⁰⁴ por lo que es un parámetro a tener en cuenta para tener idea de la cantidad de defectos.

En este trabajo se han estudiado las superficies de los GRM empleando un espectrómetro Omicron con un analizador multicanal hemisférico no monocromático EA-125. La fuente utilizada ha sido la radiación Mg $K\alpha$ de 150W y 50 eV de paso de energía.

Las muestras de los materiales estudiados en este trabajo (en polvo), se someten a presión entre dos placas planas y paralelas para obtener una fina muestra compactada (de aproximadamente 30mm de diámetro). Se someten a ultra alto vacío durante 6-8 horas (hasta niveles por debajo de 10^{-8} Pa) y se adquieren los espectros. Se emplea el software CASAXPS y la base de datos RSF para el análisis y deconvolución de los picos. Las posiciones empleadas para cada tipo de enlace se recogen en la Tabla 7. La corrección de la línea base es tipo Shirley, recomendable en estos espectros.

En estas muestras se empleó rejilla de oro, con la finalidad de tener un patrón para fijar la posición de los picos en el espectro.

2.1.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se han realizado estudios de análisis termogravimétrico para comprobar la estabilidad térmica de los materiales de grafeno empleados, de manera que se obtiene información sobre los grupos presentes en sus superficies y se completa la información proporcionada mediante XPS.

En los análisis termogravimétricos se registra continuamente la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa (o la pérdida de masa) frente a la temperatura, se denomina curva de descomposición térmica. Se emplea un sistema compuesto por una

termobalanza, un horno y un sistema de gas de purga para controlar la atmósfera, que puede ser inerte o reactiva.³⁰⁵ Es fundamental decidir y controlar la atmósfera aplicada, ya que la muestra presentará diferentes mecanismos de reacción y descomposición. En un ambiente oxidante, un esqueleto carbonoso presenta diferentes formas de combustión; emitiendo especies diferentes en varios intervalos de temperatura, como recoge la Figura 113.³⁰⁶

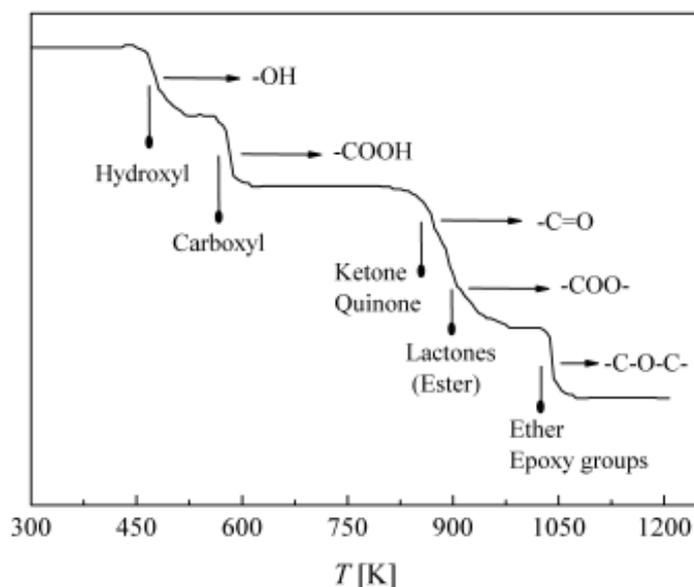


Figura 113. Rangos de temperaturas a las cuales se produce la descomposición de los diferentes grupos que contienen oxígeno; según su tipo de enlace.³⁰⁶

Los procesos de combustión pueden comenzar en los bordes de las láminas y en las posiciones defectivas de la misma. Teniendo esto en cuenta, los materiales de mayor tamaño lateral y menor contenido en defectos (especialmente posiciones enlazadas a grupos oxígeno) mostrarán una estabilidad térmica mayor que aquellos que sean más pequeños y/o con contenidos de oxígeno altos. El grado de exfoliación también presenta influencia en la estabilidad de los materiales. Las temperaturas de combustión en el caso de materiales no exfoliados (grafito o un derivado de alto espesor) serán superiores a las de un material de bajo espesor, como un *fewlayers* o un óxido de grafeno reducido.³⁰⁷ Como se observa en la Figura 114, para una lámina de grafeno de más de $30\mu\text{m}$ y bajo contenido en defectos (más de 80% de Csp^2) se obtiene una temperatura de combustión más alta, por

encima de los 730°C. Los materiales con alto contenido en defectos (menos de 70% de sp^2) y tamaño lateral menor a 10 μm presentan una temperatura de combustión de 650°C.

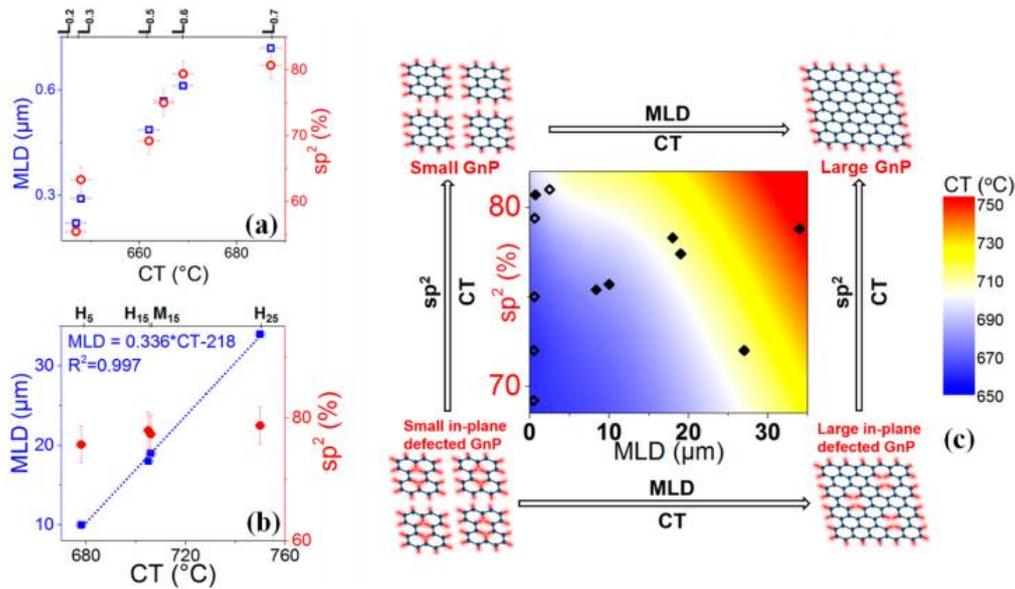


Figura 114. Esquema sobre el comportamiento de materiales grafenoides en los análisis termogravimétricos. En la parte izquierda aparece la Temperatura de Combustión (CT) relacionada con el tamaño lateral medio (MLD). A la derecha se representan las CT según la cantidad de posiciones sp^2 y el tamaño lateral.³⁰⁷

En el presente trabajo, el estudio termogravimétrico de los materiales grafenoides se ha llevado a cabo en un instrumento modelo METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e/SF/1100, en una atmósfera mezcla de $\text{N}_2:\text{O}_2$ en relación 4:1, con un flujo de 100 mL/min y un incremento de temperatura de 10°C/min. Con los datos obtenidos ha sido posible la representación de la estabilidad a lo largo del experimento (curva TG) y su primera derivada (DTG) con respecto a la temperatura.

2.1.9. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros IR de los materiales grafenoides son útiles en su mayor parte para determinar la presencia de grupos funcionales; sobre todo grupos oxígeno en el caso del GO, y otras moléculas en el caso de los materiales funcionalizados.

Esta técnica se basa en la excitación de la muestra mediante un haz de luz roja, provocando la vibración de los enlaces de las moléculas. Cada enlace presenta una absorción característica en una o varias longitudes de onda, permitiendo su identificación. Las moléculas que absorben en el IR sufren un cambio en su momento dipolar, debido a la vibración o rotación.³⁰⁸

El tratamiento matemático conocido como Transformada de Fourier (FT-IR) mejora la calidad y rapidez de adquisición de espectros.

En este trabajo, los espectros han sido adquiridos mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR); basada en los procesos de reflexión y atenuación del haz de luz cuando atraviesa la muestra. Esta técnica mejora la relación señal/ruido de muestras de polvo suelto y apenas requiere preparación.

Los espectros se han adquirido en un espectrofotómetro de infrarrojos UATR Perkin Elmer Spectrum Two, empleando una fuente MIR (8000-30 cm^{-1}). El sistema óptico de divisores de haz es de bromuro de potasio (KBr) (7800-400 cm^{-1}), un cristal de diamante, responsable de la reflexión de la radiación, y un detector de tantalato de litio (LiTaO_3). La resolución es de 4 cm^{-1} en un rango de barrido entre 4000 y 450 cm^{-1} , realizando 4 barridos en cada muestra.

2.1.10. Determinación de viscosidad mediante viscosímetro Brookfield

En la mayor parte de los composites de matriz epoxi y GRM preparados se ha desarrollado un estudio comparativo de la viscosidad. Este parámetro es de gran importancia debido a dos razones:

- La empleabilidad de la resina. Es decir, los procesos (de carácter industrial) que emplean estas matrices presentan una ventana de viscosidad adecuada para su procesado, ya que suelen utilizarse sistemas como la infusión líquida de la resina asistida por vacío, preimpregnación de las fibras o pultrusión. La adición de cargas, como los materiales de grafeno en este caso, pueden provocar un aumento en la viscosidad de manera que los composites dejen de ser procesables. A pesar de trabajar a escala laboratorio; el objetivo de este trabajo de

investigación siempre ha sido obtener materiales que puedan ser utilizados a nivel industrial o preindustrial; por tanto, factores como la variación en la viscosidad ha sido tenida en cuenta para optimizar los procesos.

- A lo largo de la investigación, y como se explica posteriormente en el apartado de análisis de resultados, se ve una clara relación entre el valor de viscosidad de las mezclas epoxi y su comportamiento eléctrico una vez polimerizado el composite. Esto puede deberse a la formación de redes de grafeno dentro de la matriz o al grado de dispersión de la carga, entre otros. El estudio reológico de un polímero permite obtener información sobre esto. En el caso de la resina epoxi, se estudia la etapa previa a la adición del catalizador, o estado no curado.

Existen varios tipos de viscosímetros, dependiendo de las características de las muestras que van a medirse (de caída de bola, capilar, tipo Saybolt). En este trabajo se ha empleado un viscosímetro rotacional tipo Brookfield; que basa la determinación de la viscosidad en el cálculo de la resistencia de la muestra a "fluir" cuando se encuentra confinada entre dos cilindros concéntricos (coaxiales), uno de los cuales permanece fijo y el otro gira. La muestra se coloca entre los dos y opone una resistencia proporcional a su viscosidad. Esta resistencia produce en el rotor un momento angular en oposición, el cual puede ser determinado.

La reología define el esfuerzo cortante (τ) como la fuerza (F) por unidad de área (A) y se asume que este valor de esfuerzo constante es proporcional al perfil de velocidades que se genera en el fluido (γ); siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de viscosidad (η), que indica la resistencia que el líquido opone al flujo.

$$\tau = F/A$$

Ecuación 20. Relación de fuerza por unidad de área; equivalente al esfuerzo cortante.

$$\eta = \tau / \gamma$$

Ecuación 21. Viscosidad en función del esfuerzo cortante y velocidad.

Los fluidos que se comportan reológicamente como indica la ecuación anterior se denominan Newtonianos, siendo el esfuerzo cortante proporcional al gradiente de velocidad, o lo que es lo mismo, la viscosidad es una constante que no depende de la velocidad con la que un cilindro se mueva respecto del otro. El agua y otros líquidos formados por moléculas pequeñas son fluidos Newtonianos a temperatura y presión atmosféricas. Al añadir a un líquido moléculas o pequeñas partículas sólidas, el comportamiento reológico se desvía del Newtoniano.

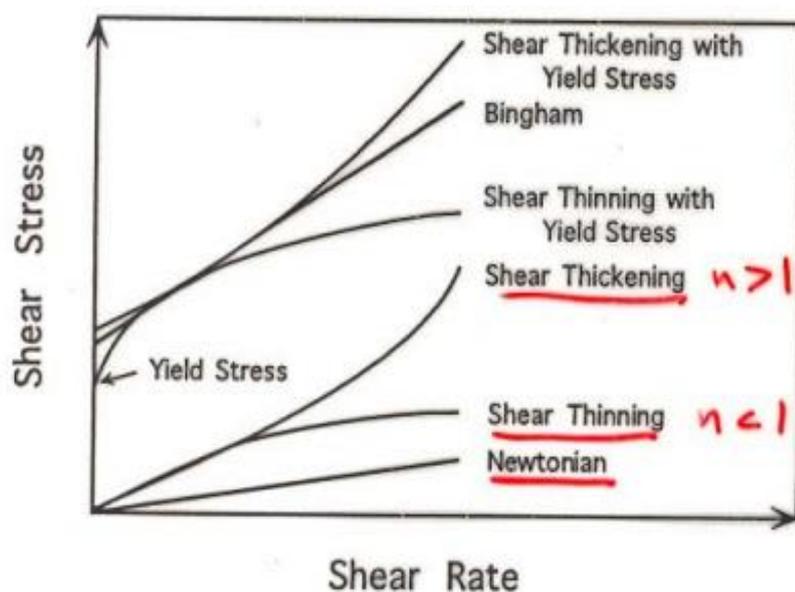


Figura 115. Gráfica de las tipologías de comportamiento de los fluidos.³⁰⁹

Los fluidos suelen clasificarse según el comportamiento que presentan, de acuerdo a la siguiente ecuación, donde la viscosidad aparente (η_a) es proporcional al gradiente de velocidad (shear rate, $\dot{\gamma}$) elevado a una potencia ($n-1$). Donde n se denomina pseudoplasticidad y K es la constante de proporcionalidad, o índice de consistencia.

$$\eta_a = K * \dot{\gamma}^{n-1}$$

Ecuación 22. Relación entre viscosidad y velocidad de corte.

Cuando $n < 1$, la viscosidad aparente crece con el gradiente de velocidades y el comportamiento del fluido sería pseudoplástico (shear thinning).

Cuando $n > 1$ la viscosidad aparente crece con el gradiente de velocidades y el comportamiento del fluido sería dilatante (shear thickening).

Otros fluidos necesitan un esfuerzo excedente (τ_y o yield stress) para iniciar el movimiento, lo que se expresa como:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}$$

Ecuación 23. Esfuerzo excedente o yield stress.

donde η_p es una viscosidad límite a altos gradientes de velocidad. En este caso la viscosidad aparente se expresa como:³⁰⁹

$$\eta_a = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \eta_p$$

Ecuación 24. Viscosidad aparente para fluidos que presentan yield stress.

Y la representación gráfica del esfuerzo cortante frente a la velocidad permite obtener perfiles e identificar el comportamiento de los fluidos, en base a lo expuesto anteriormente; y según muestra la Figura 115.

Las condiciones de medida como la temperatura, la velocidad de rotación, la geometría del husillo y su separación con el recipiente contenedor de muestra son claves para el cálculo de viscosidad.

Existen diversos modelos que tienen en cuenta factores como la fracción volumétrica de nanopartículas, su tamaño lateral, la homogeneidad en la dispersión; ya que como se observa en las siguientes imágenes, son de gran importancia, no sólo para la determinación del valor de viscosidad; si no para estudiar el tipo de comportamiento que presentan.

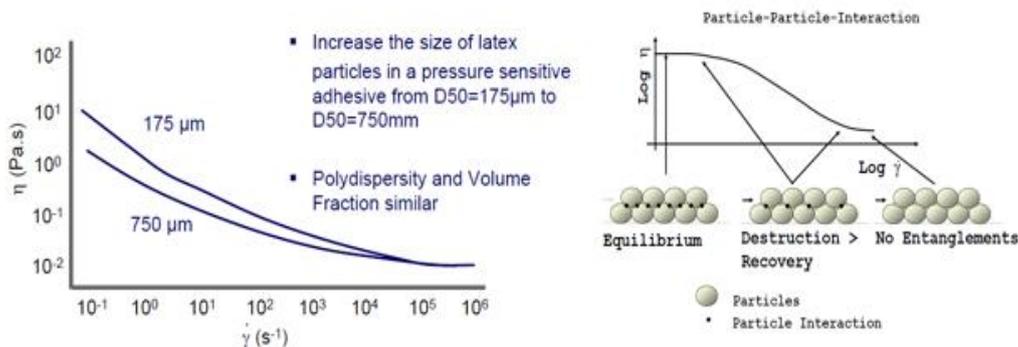


Figura 116. Gráfica sobre el incremento de viscosidad del fluido compuesto por nanopartículas de menor tamaño (izquierda) y dependencia de la viscosidad según las interacciones que existen entre las nanopartículas.

En este trabajo, las medidas de viscosidad de los composites epoxi se han realizado empleando un viscosímetro rotacional Brookfield EVO Expert R. Se usa con su accesorio adaptador para pequeño volumen de muestra sumergido en un baño termostático que garantice que la temperatura se mantiene constante. El husillo empleado en la medida, así como el rango de velocidades, se determinan experimentalmente, de modo que se obtenga más de un 50% de torque, por recomendaciones del fabricante. Las muestras son desgasificadas a 1 bar de vacío y temperatura ambiente previamente a la medida para evitar "artificios" por la presencia de burbujas de aire.

2.1.11. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La caracterización de la resistencia eléctrica de los composites, el estudio de su mecanismo de conducción y las propiedades dieléctricas se ha realizado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica o compleja; siendo una de las partes fundamentales a la hora de determinar el umbral de percolación, de calcular constantes de relajación y ayudar a comprender los procesos de las nanoláminas dentro de la matriz.

Esta técnica se basa en la aplicación de una señal sinusoidal, de bajo potencial eléctrico y en un rango de frecuencias a la muestra estudiada; registrando una respuesta en forma de corriente, que tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero presenta diferente fase y amplitud; según las propiedades físicas y químicas del sistema estudiado. La impedancia (Z^*) se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)}$$

Ecuación 25. Expresiones para el cálculo de impedancia (Z^).*

Donde E_0 es el potencial, I_0 la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ el desfase; siendo Z_0 una magnitud dada por las dos primeras variables.³¹⁰

Para el ajuste de los datos obtenidos, se realiza la simulación de un circuito equivalente compuesto por una resistencia, que representa el componente disipativo del circuito y una capacitancia (C, o Q cuando es dependiente de la frecuencia), que representa la componente de almacenamiento de carga.

Estas pueden combinarse de varias formas, siendo el circuito más sencillo el que consiste en poner a ambas componentes en paralelo; como se observa en la Figura 117.

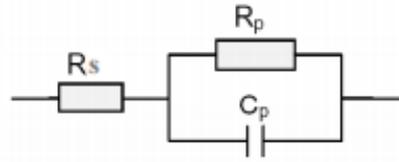


Figura 117. Circuito equivalente (RC).

Este circuito sólo tiene en cuenta la transferencia de cargas, y la impedancia se representa mediante la Ecuación 26:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_p + i \cdot \omega \cdot C_p}$$

Ecuación 26. Cálculo de la impedancia para el circuito equivalente descrito en la Figura 117.

Donde R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito; y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i la unidad imaginaria.

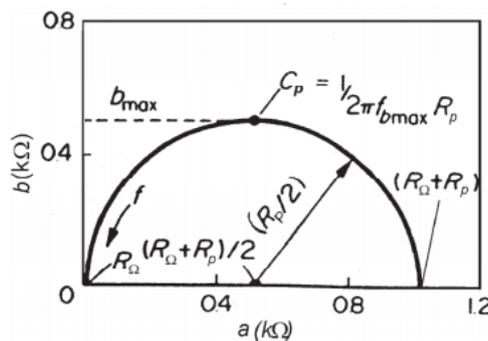


Figura 118. Diagrama de Nyquist de un circuito equivalente (RC).³¹¹

La representación de la Figura 118 permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de

trabajo (R_s). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p).

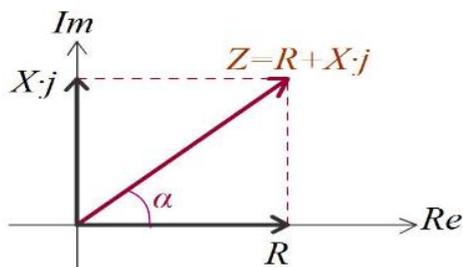


Figura 119. Representación gráfica de la impedancia y sus vectores.³¹¹

Las resistencias se muestran en el eje X (sólo en la parte positiva del eje X/ eje horizontal). El valor de la impedancia será la suma de la resistencia al cuadrado y la reactancia al cuadrado):

$$Z = (R^2 + X^2)^{1/2}$$

Ecuación 27. Cálculo de impedancia como suma de reactancia y resistencia.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido.

Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 * (i \cdot \omega)^{-n}$$

Ecuación 28. Cálculo de impedancia.

Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar:

- una resistencia, cuando $n = 0$
- una capacitancia, cuando $n = 1$
- una inductancia, cuando $n = -1$
- una impedancia de Warburg, cuando $n = 0,5$.

En esta memoria se ha realizado un tratamiento de datos, de manera que se obtienen las representaciones de:

Diagrama de Nyquist, Figura 118, donde se representa la parte imaginaria ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.³¹⁰

Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log\omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación permite visualizar varios elementos.³¹⁰

La representación de los espectros permite determinar los mecanismos que ocurren en los composites, como por ejemplo, procesos de relajación, polarización de los electrodos y observar diferencias entre las diferentes formulaciones; además de calcular la conductividad en corriente alterna (σ_{ac}) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

Ecuación 29. Conductividad en corriente alterna en función de la permitividad del vacío y las dimensiones de celda.

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega * C_0(Z'^2 + Z''^2)}$$

Ecuación 30. Parte imaginaria de la permitividad o pérdida dieléctrica.

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega * C_0(Z'^2 + Z''^2)}$$

Ecuación 31. Parte real de la permitividad

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{-Z'' - jZ'}{(Z')^2 - (Z'')^2} = \frac{Y^*}{j\omega}$$

Ecuación 32. Cálculo de permitividad compleja.

$$M^* = M' + iM''$$

Ecuación 33. Cálculo de módulo dieléctrico.

$$Z^* = \frac{M^*}{i\omega C_0}$$

Ecuación 34. Expresión de impedancia compleja en función del módulo dieléctrico.

Donde ϵ_0 es el valor de la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ' , la componente real y ϵ'' la imaginaria o factor de pérdida de la permitividad; que son relativas, ya que se tiene en cuenta el valor de ϵ_0 . Y^* es la admitancia o facilidad del circuito para el paso de la corriente y M es el módulo dieléctrico (M' es la parte real, M'' la imaginaria y M^* la compleja).

Las medidas de EIS de este trabajo se han realizado en un espectroscopio modelo Autolab ECP-CHEMIE BV PGSTAT302V 50/60Hz (Figura 120); empleando un barrido de 60 frecuencias entre 1MHz y un 1Hz con una excitación de 0,01V en corriente alterna. En algún composite, el barrido de frecuencias se ha realizado entre 1MHz y 10mHz y mayor excitación. Las medidas de composites ya curados se miden en una celda de dos electrodos de plata separados por el espesor del propio espécimen, entre 1 y 3 mm, y que se tiene en cuenta al realizar las determinaciones de los valores. En el caso de muestras líquidas, como en composites epoxi que estén en fase de curado, se emplea una celda con dos electrodos metálicos paralelos separados un centímetro y de área conocida; que se fija y sumerge en el contenedor de la dispersión (Figura 120).

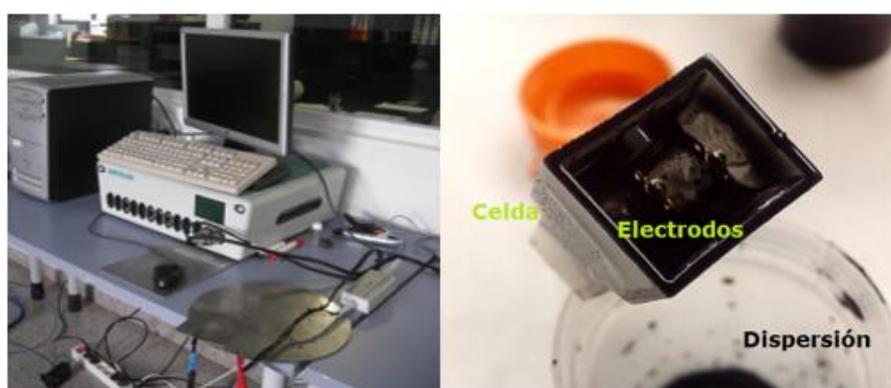


Figura 120. Fotografía del equipo AUTOLAB y celda empleada para la monitorización mediante EIS a lo largo de la polimerización de la resina epoxi con GRM.

En estos casos, en los que se desarrolla un estudio de la resistencia a lo largo de la polimerización del composite, se realiza una medida para adquirir un espectro tras la adición del endurecedor, y medidas sucesivas a lo largo del proceso de curado. El tratamiento de datos incluye el cálculo y representación de las ecuaciones descritas para estudiar el comportamiento del composite en su fase de curado y la posible relación que presenta con las condiciones de dispersión.

En cualquier caso, se consideran las dimensiones de los electrodos y la separación entre ellos para obtener resultados de conductividad. Esta propiedad es considerada intrínseca del material, y se calcula mediante la Ecuación 35:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Ecuación 35. Cálculo de resistividad eléctrica.

Donde R = resistencia eléctrica de la muestra, A = área del electrodo y l = distancia entre electrodos (espesor de la probeta).

La relación de la resistencia y la conductividad eléctrica se expresa en la Ecuación 36:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Ecuación 36. Cálculo de conductividad eléctrica.

En algunos composites, el valor de resistividad es superior al rango de trabajo del potencióstato (impedancia interna); por lo que este método no es válido para la determinación de su resistencia. En estos casos, se ha empleado un medidor de resistencia MetrISO B530, que aplica potenciales de 10, 100 o 500 V de excitación; mostrando los valores de resistencia; que son convertidos a conductividad empleando las ecuaciones Ecuación 35 y Ecuación 36. El método de medida se basa en la norma ASTM D257, que determina que las probetas deben posicionarse entre dos electrodos y aplicar voltaje durante 60 segundos.

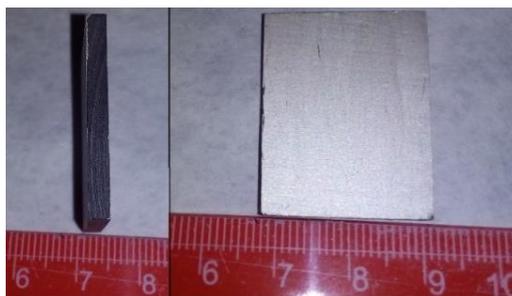


Figura 121. Probeta epoxi preparada para la determinación de la resistencia eléctrica.

En el caso de las medidas de resistencia eléctrica de composites termoplásticos, las probetas se ha preparado mediante inyección y compresión a alta temperatura, empleando un molde que contiene la granza preparada, y que se somete a un calentamiento a 270°C durante 15 minutos. La medida de resistencia (llevada a cabo mediante EIS o multímetro de excitación según sea su rango) se ha realizado sobre especímenes de dimensiones 2x2 cm; con un espesor entre 1 y 4 mm (Figura 121).

2.1.12. Determinación de la conductividad térmica de los composites

Existen varias técnicas experimentales para la medida de la conductividad térmica; básicamente se agrupan en los métodos de estado estacionario (basados en la ley de Fourier),³¹² y los métodos transitorios. Los métodos de estado estacionario miden el flujo de calor necesario para mantener una diferencia de temperatura entre dos superficies de una muestra sólida.

En un material la transferencia de calor puede tener lugar a través de varios mecanismos: conducción, convección y radiación. En el caso de materiales sólidos la transferencia de calor depende principalmente de los mecanismos de conducción. La capacidad de conducción de calor se expresa mediante la conductividad térmica, que es la facilidad con la que el calor puede propagarse al pasar de unas moléculas a otras. Los cálculos para la determinación de la conductividad termica K (W/mK), basados en la ley de Fourier (Ecuación 37)³¹² permiten determinar la cantidad de calor Q (W) que pasa a través de un corte transversal de área A (m²) de un determinado material, provocando una diferencia de temperatura ΔT (K) a través de una distancia ΔL (m):

$$K = \frac{(Q/A)}{(\Delta T/\Delta L)}$$

Ecuación 37. Ley de Fourier para calcular la cantidad de calor que atraviesa una muestra.

En este trabajo, se ha empleado el método de flujo de calor protegido (guarded heat Flow meter, ASTM E1530) para evaluar la conductividad térmica de los composites de resinas epoxi con grafeno (Figura 122).

Para la determinación de la conductividad térmica de los composites, se ha empleado el equipo DTC-25 (Figura 123), que lleva acoplado un baño refrigerante, para su funcionamiento. En este medidor de conductividad térmica, la muestra de caras planas y paralelas entre sí; se comprime (20 psi.) entre dos superficies metálicas pulidas que se encuentran a diferentes temperaturas. La medida del gradiente de temperatura entre la parte superior (a 45°C) y la inferior (a 5°C), a través de la muestra, permite obtener la resistencia térmica y (conociendo su espesor) la conductividad térmica. Esta medida permite conocer la conductividad de la muestra a temperatura ambiente (~25°C).

El software QuickLine10 interpola los resultados obtenidos (flujo de calor) en una recta de calibración construida con materiales patrón de resistencia térmica y espesor perfectamente conocidos; de manera que, considerando el espesor de cada espécimen, se obtiene el valor de conductividad térmica de la muestra.

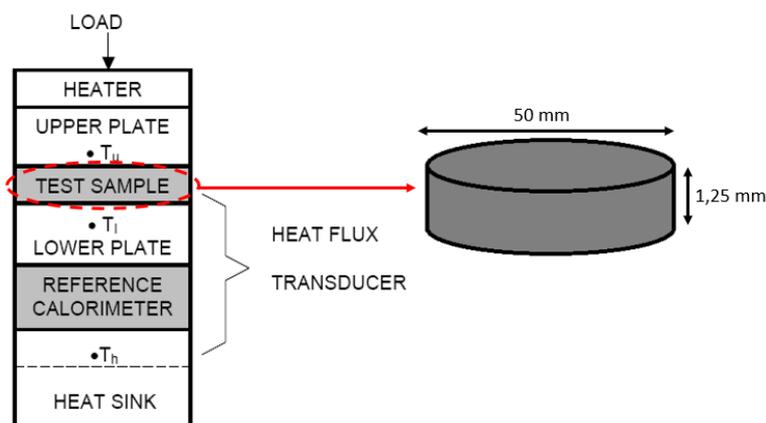


Figura 122. Esquema de la celda para la medida de calor intercambiado y la probeta necesaria para llevarla a cabo.

La morfología y dimensiones de las probetas se muestran en la Figura 122. En el caso de las probetas de matriz termoestable (resina epoxi), se lleva a cabo el curado de los composites en un molde de dichas dimensiones. Para lograr caras planas y paralelas entre sí, se pule su superficie. En el caso de los composites de PA6, las probetas se preparan mediante inyección. Los especímenes se recubren con pasta térmica (de base silicona) que disminuye la resistencia por contacto.



Figura 123. Equipo DTC 25.

2.1.13. Determinación del índice de fluidez mediante Ensayo para termoplásticos con plastómetro de extrusión (ASTM D 1238 – 04)

De acuerdo a la norma, se trabaja a 235°C, empleando gránulos o *pellets* de cada formulación; con una masa en el pistón de 2,16kg (presión aproximada de 298,2kPa), en condiciones automáticas. Se determina la masa de cada espécimen y calculando los índices de fluidez de acuerdo a la Ecuación 38:

$$a) MFI (cm^3/10min) = \frac{426 \times L}{t} \quad b) MFI (g/10min) = \frac{F}{t}$$

Ecuación 38. Cálculo de MFI: a) volumétrico y b) másico.

Donde L es la longitud del pistón en centímetros y t es el tiempo que el pistón tarda en recorrer la longitud del pistón (descenso); siendo el factor 426 la media de las áreas del pistón y el cilindro multiplicada por 600. El factor F está tabulado en la norma.

El equipo empleado es un plastómetro de extrusión de la marca Zwick Roell (modelo Mflow), mostrado en la Figura 124.



Figura 124. Plastómetro de extrusión empleado.

2.1.14. Test UL94 sobre la flamabilidad de materiales plásticos empleados como componentes en aparatos.

En la Figura 278 se representan las dimensiones de la probetas; que han sido preparadas empleando un molde de inyección a presión, y se especifican los criterios de acondicionamiento y clasificación de acuerdo a la norma. Ver Capítulo 4.

2.1.15. Ensayo de Flexión para plásticos reforzados y no reforzados y materiales eléctricamente aislantes (ASTM D790-03):

Indica el empleo de 5 especímenes, los cuales se acondicionan antes de ser ensayados a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa durante al menos 40 horas. El ensayo se lleva a cabo bajo las mismas condiciones.

Las dimensiones de los especímenes se recogen en la Figura 125:

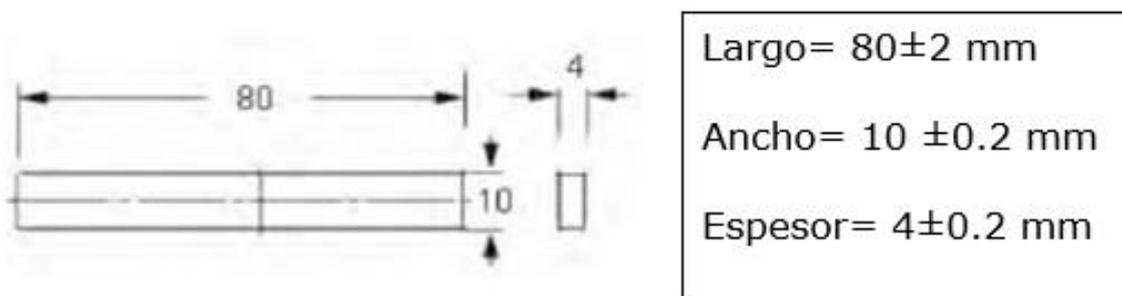


Figura 125. Dimensiones y tolerancias de las probetas empleadas para el ensayo de flexión, expresadas en mm.

El espacio entre apoyos es de 64mm. El ensayo se desarrolla a velocidad constante de 2mm/min; empleando la máquina de ensayos universal (UTM) de celda de 10kN. De acuerdo a la norma, se calculan los siguientes parámetros:

- Módulo de elasticidad (*Módulo de Young*): relación entre la fuerza aplicada y la elongación. Se calcula dibujando una tangente a la zona lineal de la curva tensión-deformación:

$$E_B = \frac{L^3 * m}{4bd^3}$$

- Resistencia máxima a flexión (*Ultimate Strength*); calculada a partir de la Fuerza máxima (F_m) aplicada:

$$R_{max} = \frac{3 * F_m * L}{2bd^2}$$

- Deformación por flexión: Cambio de longitud de la cara externa del espécimen

$$\epsilon_f = \frac{6 * D * d}{L^2}$$

- Desviación estándar (s):

$$s = \sqrt{\frac{(\sum X^2 - nX_m^2)}{(n - 1)}}$$

Donde X representa el valor de cada espécimen, X_m el valor medio y n el número de especímenes.

E_B es el módulo de elasticidad; L es la distancia entre apoyos, b es la anchura de la probeta y d el espesor en milímetros; m es la pendiente de la recta tangente paralela a la zona lineal inicial de la curva tensión-deformación. D es el máximo de deformación.

La máquina de ensayos empleada es de la marca Shimadzu, serie AGS-X, modelo 10kN; a la cual se acoplan los accesorios para el test de flexión o tracción, como se observa en la Figura 126. El software Trapezium X permite ajustar los parámetros de ensayo y la adquisición de resultados gráficos y numéricos.

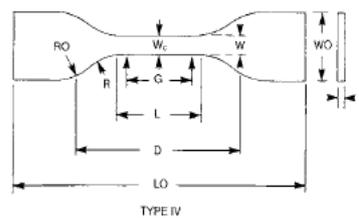


Figura 126. Máquina de ensayos Shimadzu empleada.

2.1.16. Test de Tracción para plásticos (ASTM D638-10)

De acuerdo a las especificaciones de la norma, se preparan probetas tipo IV, de morfología comúnmente denominada como “hueso de perro” (Figura 127). Se ensayan 5 especímenes, los cuales se acondicionan antes de ser ensayados a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa durante al menos 40 horas.

El ensayo se desarrolla a velocidad constante de 10mm/min; empleando la máquina de ensayos universal (UTM) de celda de 10kN.



Specimen Dimensions for Thickness, T , mm (in.)^A

Dimensions (see drawings)	7 (0.28) or under		Over 7 to 14 (0.28 to 0.55), incl	4 (0.16) or under		Tolerances
	Type I	Type II	Type III	Type IV ^B	Type V ^{C,D}	
W —Width of narrow section ^{E,F}	13 (0.50)	6 (0.25)	19 (0.75)	6 (0.25)	3.18 (0.125)	± 0.5 (± 0.02) ^{B,C}
L —Length of narrow section	57 (2.25)	57 (2.25)	57 (2.25)	33 (1.30)	9.53 (0.375)	± 0.5 (± 0.02) ^C
WO —Width overall, min ^G	19 (0.75)	19 (0.75)	29 (1.13)	19 (0.75)	...	+ 6.4 (+ 0.25)
WO —Width overall, min ^G	9.53 (0.375)	+ 3.18 (+ 0.125)
LO —Length overall, min ^H	165 (6.5)	183 (7.2)	246 (9.7)	115 (4.5)	63.5 (2.5)	no max (no max)
G —Gage length ^I	50 (2.00)	50 (2.00)	50 (2.00)	...	7.62 (0.300)	± 0.25 (± 0.010) ^C
G —Gage length ^I	25 (1.00)	...	± 0.13 (± 0.005)
D —Distance between grips	115 (4.5)	135 (5.3)	115 (4.5)	65 (2.5) ^J	25.4 (1.0)	± 5 (± 0.2)
R —Radius of fillet	76 (3.00)	76 (3.00)	76 (3.00)	14 (0.56)	12.7 (0.5)	± 1 (± 0.04) ^C
RO —Outer radius (Type IV)	25 (1.00)	...	± 1 (± 0.04)

Figura 127. Dimensiones y tolerancias de las probetas empleadas para el ensayo de tracción, expresadas en mm.

De acuerdo a la norma, se calculan los siguientes parámetros:

- Módulo de elasticidad (o Young): se calcula por extrapolación de la curva tensión-deformación en su zona lineal; dividiendo el incremento de fuerza entre dos puntos (10% y 20% del total) entre la variación de deformación en esos dos mismos puntos; y teniendo en cuenta las dimensiones de la probeta:

$$E = \frac{F_{20} - F_{10}}{d_{20} - d_{10}} * \frac{\text{longitud calibrada}}{A_{\text{crosseccional}}}$$

- Resistencia a tracción: Se calcula mediante división de la fuerza máxima (F, en Newtons) entre el área inicial del espécimen (A0, mm²):

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

- Elongación: Variación de la longitud a lo largo del ensayo (ΔL), respecto de las medidas iniciales de la probeta (L0) (%):

$$\% \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100$$

El equipo empleado es el mismo que para los ensayos de flexión (Figura 126).

2.2. Preparación y técnicas de caracterización de composites de grafeno

En esta memoria se recoge el trabajo realizado en la preparación de composites de matriz termoplástica (PA6 y TPU) y termoestable (resina epoxi).

La PA6 es un polímero muy usado en aplicaciones donde los plásticos llamados "comodities" (ej. PP, PE) no presentan un comportamiento mecánico adecuado; por ejemplo, en componentes de automoción.

En el campo de composites termoestables, la resina epoxi, es de uso extendido en la fabricación de piezas estructurales en sectores como la automoción, y sobre todo, aeronáutica, naval, aerogeneradores, o preparación de piezas técnicas.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos es optimizar procesos a nivel laboratorio de manera que se consiga desarrollar aplicaciones industriales. Por ello, se proponen métodos para la producción de composites (tanto termoestables como termoplásticos) que evitan el uso de disolventes y optimizan los tiempos de agitación, entre otros aspectos; consiguiendo dos objetivos que son la base para impulsar su empleo en escala industrial:

Evitar agentes tóxicos (disolventes, surfactantes y otros aditivos); con la consiguiente ventaja tanto para el medioambiente, la salud e higiene en el trabajo; como para reducir el gasto económico en dichos materiales.

Reducir costes energéticos, al reducirse la energía y el tiempo necesarios para la dispersión de los materiales.

Reducir el impacto o huella de carbono (CO₂) dado el menor consumo de energía.

En el caso de los composites de matriz TPU, nos hemos centrado en procesos de disolución, debido al interés científico por los mismos (ver Capítulo 6).

2.2.1. Preparación de nanocomposites termoplásticos (PA6) con materiales grafénicos

PA6

La preparación de composites termoplásticos se ha llevado a cabo mediante extrusión en fase fundido de las mezclas de poliamida y GRMs. La descripción de los diferentes GRMs empleados se comentará en el Capítulo 3.

LA PA6 empleada es un producto de BASF; referenciado bajo la marca Ultramid® B3K. Se ha seleccionado esta referencia porque no contiene otros aditivos, para así poder estudiar el efecto que la incorporación de los GRMs produce en las propiedades del polímero, evitando posibles interferencias. Algunas de sus propiedades, de acuerdo con su ficha técnica, se recogen en la Tabla 8.

Propiedades PA6 B3K	
Densidad	1,13 g/mL
MFI volumétrico	160 cm ³ /10min
Módulo tracción (23°C)	3000MPa (seca) 1000MPa (acondicionada)
Resistencia máxima tracción (23°C)	80MPa (seca)
Elongación máxima tracción (23°C)	20% (seca) >50% (acondicionada)
Módulo Flexión (23°C)	2600MPa (seca)
Resistencia Volumétrica	1*10 ¹³ Ohm
Constante dieléctrica (100Hz)	4
Constante dieléctrica (1MHz)	3,5

Tabla 8. Propiedades de la PA6 B3K, según el fabricante.

Preparación de concentrados y sus diluciones mediante mezclado en fundido

Se han preparado en primer lugar *masterbatch* de mayor concentración de grafeno y posteriormente se ha realizado una segunda extrusión para alcanzar la concentración de grafeno necesaria, según el objetivo buscado en estos composites. La Figura 128 muestra el procedimiento seguido. Los procesos de extrusión para la preparación de concentrados (*masterbatch*) se han llevado a cabo en un extrusora piloto de doble husillo, funcionando en sentido contrarrotatorio, Alphatec AD-S 30/2 en las siguientes condiciones:

- Velocidad de husillos: 125 rpm
- Velocidad de husillo de alimentación: 30 rpm
- Presión de salida: 2,25 bares

La extrusora cuenta con 10 zonas calefactables para el ajuste del perfil de temperaturas. Tras varios ensayos previos de optimización para lograr un apropiado fundido del polímero evitando al máximo su degradación; las extrusiones se realizan con el perfil de temperaturas que se muestra en la Tabla 9.

De la extrusión se obtienen hilos continuos que se enfrían pasando por un baño de agua y se introducen en la cortadora para obtener pellets de tamaño 2-4 mm de largo.

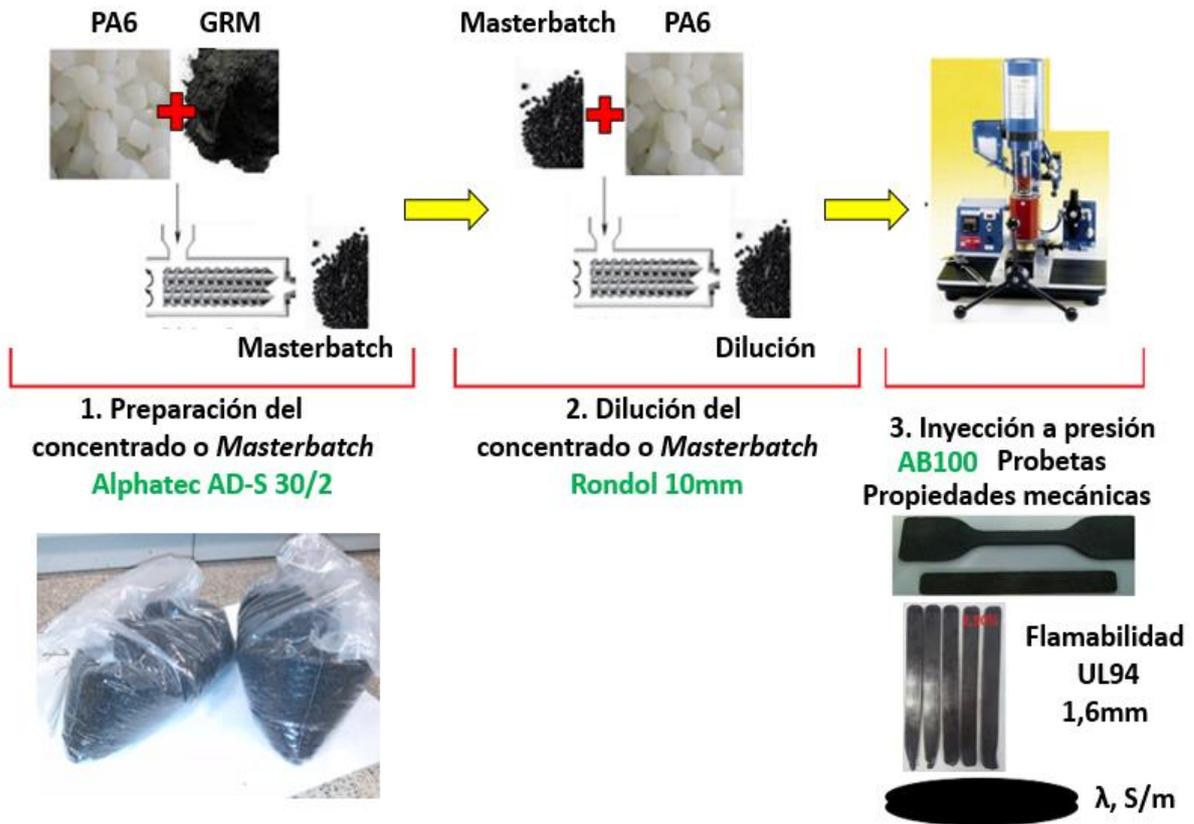


Figura 128. Esquema del procedimiento de obtención de especímenes de PA6-GRM para la determinación de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de resistencia a la llama.

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Finalidad	Alimentación y Entrada		Prefundido del polímero			Zona mezclado Y dispersión mediante elementos de husillo				Zona caliente para la fluidez y salida continua
Temperatura (°C)	190	190	210	210	210	220	220	220	220	230

Tabla 9. Temperaturas de trabajo según la zona de la extrusora en los procesos de preparados de los masterbatch empleando la extrusora Alphatec AD-S 30/2.

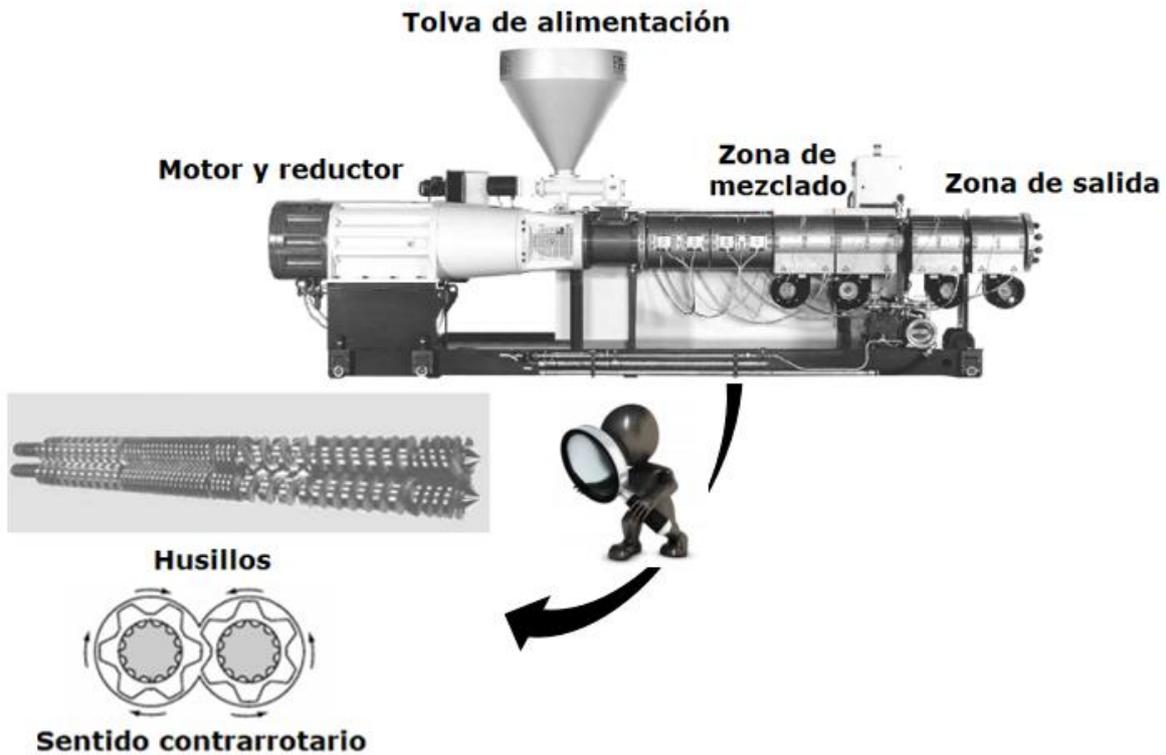


Figura 129. Esquema de las partes de la extrusora, mostrando los husillos y su dirección contrarrotaria.

Durante los procesos de extrusión llevados a cabo, la configuración de los elementos de husillo son claves para lograr la dispersión de las cargas en el polímero. En este trabajo se ha tenido en cuenta la dispersión, tratando de evitar la re-aglomeración de las láminas, pero también la posible ruptura de los planos debido a las fuerzas producidas por los husillos. Esto es clave porque algunos de los GRMs empleados presentan tamaño lateral superior a las 30 μm o incluso 70 μm ; con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica con bajos porcentajes de carga, o alcanzar altos valores de conductividad. Si el tamaño se reduce debido a la elevada cizalla en los procesos de extrusión, la percolación se vería afectada, siendo necesario mayores niveles de carga.

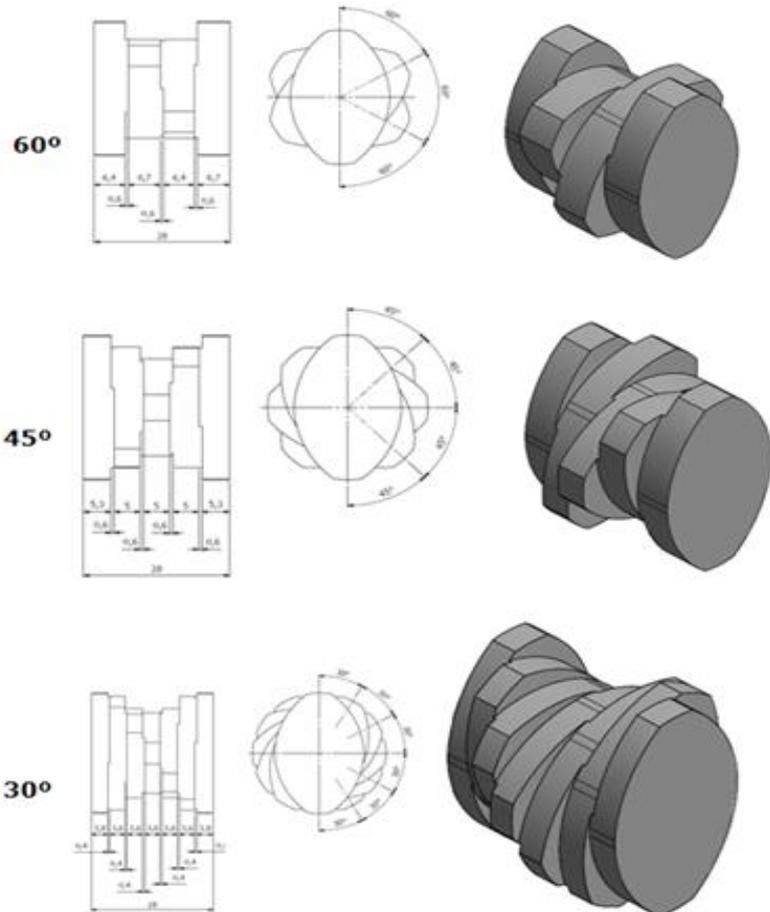
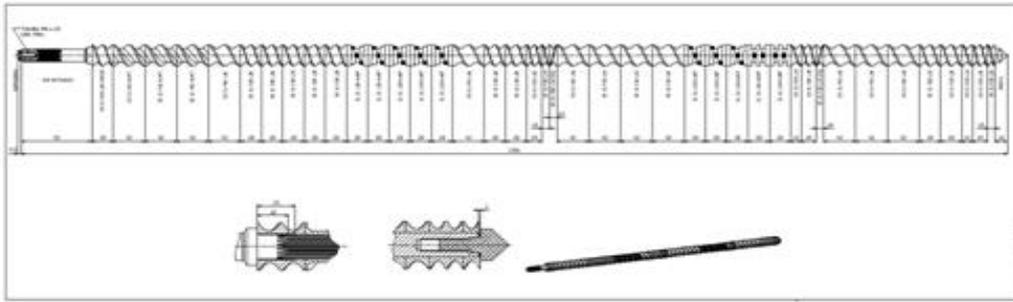


Figura 130. Husillos y su configuración para la preparación de los concentrados de composites de grafeno con PA6-GRM.

En las diluciones de los masterbatch para obtener las formulaciones finales, se han empleado estos pellets, los cuales se mezclan según las concentraciones necesarias, con PA6. Se emplea una micro-extrusora de doble husillo, (los cuales funcionan en sentido contrarrotatorio) modelo Rondol 10 mm (LD:20).



Figura 131. Micro-extrusora Rondol 10 mm.

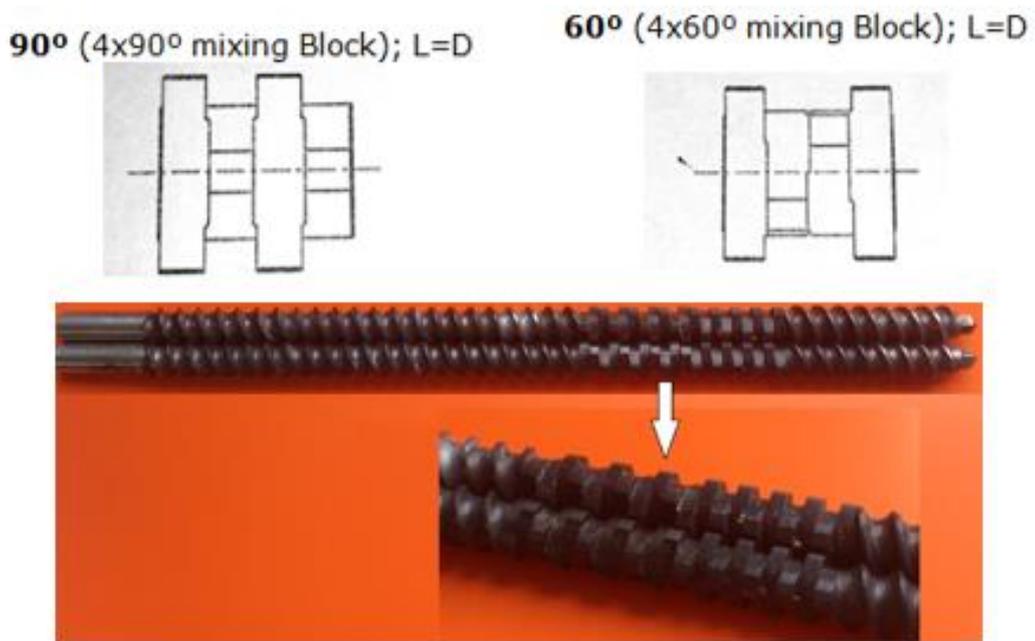


Figura 132. Esquema de la configuración de los husillos y foto detalle de los husillos empleados.

Los elementos de husillo también son importantes en este paso, ya que es necesario un reparto, lo más homogéneo posible de las partículas con la parte correspondiente de poliamida virgen.

Estos husillos cuentan con varios elementos que favorecen la distribución y de la carga. El perfil de temperaturas empleado se muestra a continuación:

Zona	Entrada	1	2	3	4
Finalidad	Alimentación y Entrada	Prefundido del polímero	Zona mezclado Y dispersión mediante elementos de husillo		Zona caliente para la fluidez y salida continua
Temperatura (°C)	110	170	220	220	230

Tabla 10. Perfiles de temperatura según la zona de la extrusora.

Los hilos obtenidos del proceso de extrusión se enfrían pasando por un baño de agua y se introducen en la cortadora para obtener pellets de tamaño entre 1 y 3 mm de longitud.

Una vez obtenidos los pellets de PA6-GRM, se comienza con la preparación de los especímenes necesarios para cada test. Para ello, se ha empleado un proceso de inyección a presión en molde cerrado. Se ha empleado una inyectora modelo AB-100, en la que se trabaja a 270°C para lograr fundir los composites, mientras que el molde se encuentra a temperatura ambiente (aproximadamente 25-30°C).

Según los ensayos que van a realizarse sobre cada espécimen, es necesario un tipo de probeta, con dimensiones determinadas por la norma. Estas probetas se preparan mediante inyección.

2.2.2. Preparación de composites termoestables de grafeno (resina epoxi)

Resina epoxi

La resina epoxi empleada en este trabajo es un sistema bicomponente comercializado por la marca *RobnorResins*. El prepolímero o base recibe el nombre Robnor® RX771C/NC. Es una mezcla líquida incolora, de baja densidad, y compuesto por:

- 80-90% de diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA, de peso molecular promedio menor a 700 (Figura 133)
- 10-20% de 2-etilhexilglicidil éter

El agente de curado empleado también ha sido provisto por *RobnorResins*; es el HY1300GB, compuesto por:

- 72-80% de polioxipropilentriamina (Figura 133)
- 12-20% de trietilentetramina (Figura 133)

De acuerdo a su ficha técnica, es necesaria una relación de mezcla de 100:33 en peso, La mezcla de ambos presenta un tiempo de gel de 60 minutos y un curado total a temperatura ambiente (20-25 °C) de 48 horas. Sin embargo, cuando la polimerización transcurre a 80°C; el tiempo de curado se reduce a 2 horas.

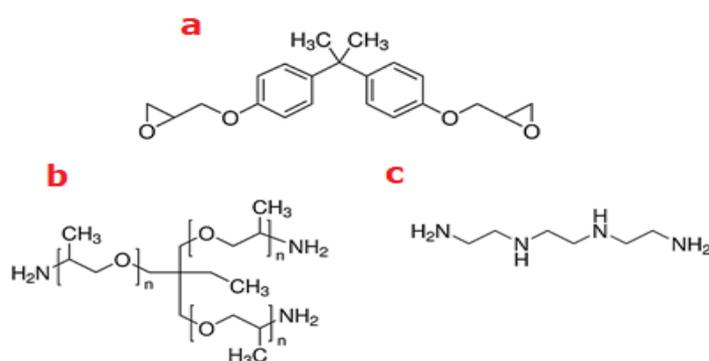


Figura 133. Estructuras de las moléculas de: a) diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA, b) polioxipropilentriamina y b) trietilentetramina.

Propiedades del sistema epoxi RX771C/NC/HY1300	
Viscosidad de la mezcla (mPa)	600
Densidad de la mezcla (g·cm ⁻³)	1,12
Resistencia a la flexión (MPa)	90
Módulo de flexión (MPa)	3300
Pico exotérmico (°C) (150g a 25°C)	90
Contracción (% en volumen)	0,6
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ ·k ⁻¹)	0,21
Rango de temperatura operativo (°C)	-40 a +50
Fuerza eléctrica (kW·mm ⁻¹)	12-14
Resistividad volumétrica (ohm·cm)	1.3·10 ¹³
Dureza Shore D	84
Temperatura de deformación (°C)	60
Coefficiente de expansión (ppm/°C)	65-75
Permitividad (50 Hz)	3,8
Absorción de agua (mg)	15-25
Elongación de rotura (%)	3-5

Tabla 11. Propiedades del sistema epoxi empleado de acuerdo con su ficha técnica.

Procedimiento de preparación de composites GRM-epoxi

Priorizando el objetivo de reducir costes, evitar agentes tóxicos y establecer procesos que sean eficientes y adaptables a nivel piloto o industrial; se han preparado los composites empleando el siguiente procedimiento:

La cantidad de GRM se añade sobre la resina (parte A). Tras una suave mezcla manual para una integración del sólido en la resina, se coloca el vaso en el eje del Dispermat LC75, empleando una hélice de morfología cowles de 25 mm de diámetro. Al girar el disco cowles aspira la mezcla por la zona superior e inferior del disco y la lanza por los dientes doblados de la zona superior e inferior hacia el exterior de forma tangencial a gran velocidad (Figura 134). Se ha elegido este tipo de dispersión, ya que este tipo de sistema está indicado para para productos líquidos con dispersión de sólidos (resinas, pinturas, cosméticos) siendo eficaces en un rango amplio de viscosidades y de adaptación asequible para volúmenes de escala piloto o industrial.³¹³



Figura 134. Disco cowles y representación esquemática del movimiento que provoca en el fluido.³¹³

El tiempo y la velocidad de mezclado son dos de los parámetros que varían, y se recogen en el apartado de resultados. Tras esta fase, la mezcla se introduce en la cámara de desgasificación y se somete a 1 bar de vacío a temperatura ambiente. La velocidad de agitación, así como el contenido en grafeno de las mezclas, e incluso las características del material (tamaño lateral, número de capas) hacen que la cantidad de burbujas de aire varíe. Debe tenerse en cuenta que las mezclas agitadas a altas rpms durante largos períodos de tiempo (ej. 20.000 rpm durante una hora) sufren un aumento de temperatura debido a la energía suministrada por la agitación. Esto ayuda a su desgasificación, debido a la disminución de viscosidad observada.

En general, todas las muestras pueden desgasificarse en tiempos entre 45 minutos y una hora.

Una vez desgasificada, se añade la cantidad adecuada de agente catalizador (HY1300) y se agita a bajas revoluciones (40rpm durante 10 minutos con un agitador de hoja sencilla) para asegurar un reparto homogéneo del mismo, a la vez que se evita introducir aire en la muestra.

Se somete a un segundo período de desgasificación en las mismas condiciones comentadas anteriormente. En este caso el tiempo necesario es menor (15-20 minutos), debido a la suave agitación. En este momento la mezcla está preparada para:

- Verterla en los moldes previstos para obtener probetas para la determinación de la conductividad térmica y eléctrica de los composites.
- Verterla en la celdas diseñadas y preparadas para la monitorización de la impedancia a lo largo del tiempo de curado.

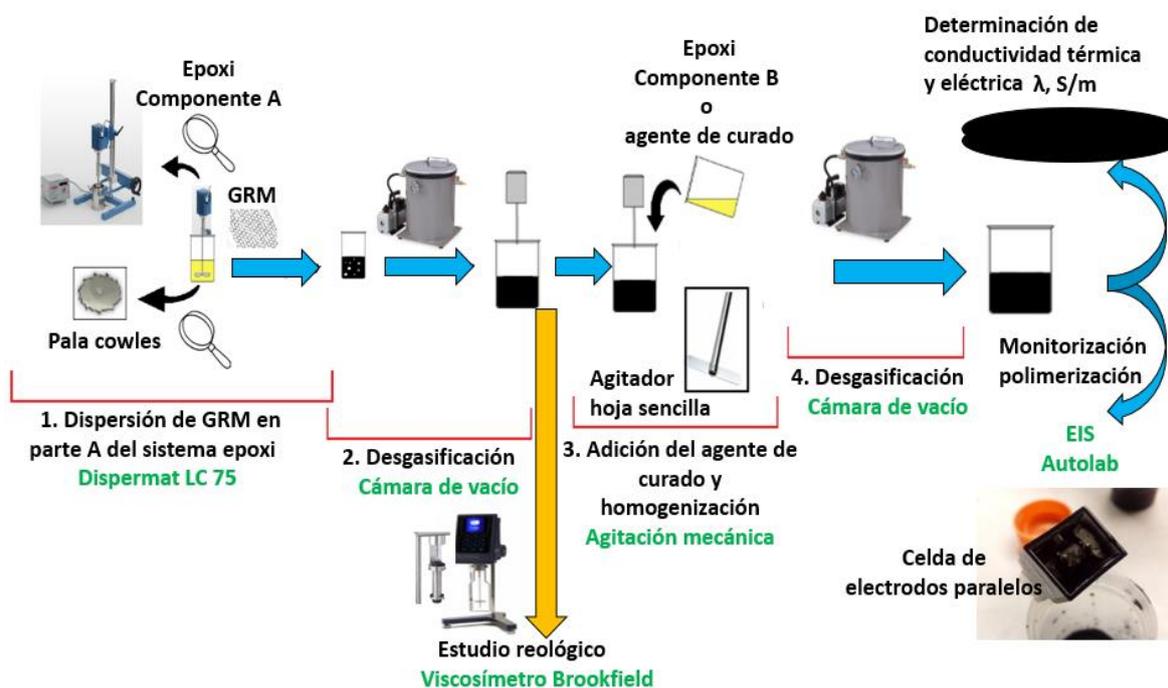


Figura 135. Representación esquemática del proceso de preparación de composites epoxi-grafeno.

De forma general, se prepara una cantidad total de 75 gramos de cada composite, aunque algunas determinaciones, como por ejemplo, la

viscosidad, se realiza sobre la muestra previa a su polimerización. La preparación se realiza en las mismas condiciones, empleando para la medida la muestra desgasificada sin la adición de endurecedor.

La Figura 135 esquematiza los procedimientos de obtención de composites epoxi-GRM descritos.

Capítulo 3.

Caracterización de Materiales Grafénicos

En la Figura 136 se resume los procesos de preparación de los materiales gráfenicos empleados en este trabajo. Se parte de 4 tipos de grafitos diferentes y se aplican procesos de oxidación en el caso de G1 y G2 (Figura 136a y b) y procesos de LPE en los casos de G5 y G6 (Figura 136c y d). Para la obtención de G3 se parte de un material obtenido en una etapa intermedia de los procesos de reducción de GO1 y se somete a la funcionalización con APTES (Figura 188, apartado 3.5). Y para G4, se emplea una etapa de intercalación en medio ácido, obteniendo Stage 1, para posteriormente realizar una rápida exfoliación. Los materiales gráfenicos caracterizados y empleados para la preparación de composites han sido preparados en colaboración con la empresa Avanzare Innovacion Tecnologica S.L., en el marco del proyecto Graphene Flagship, y se encuentran en proceso de patente.

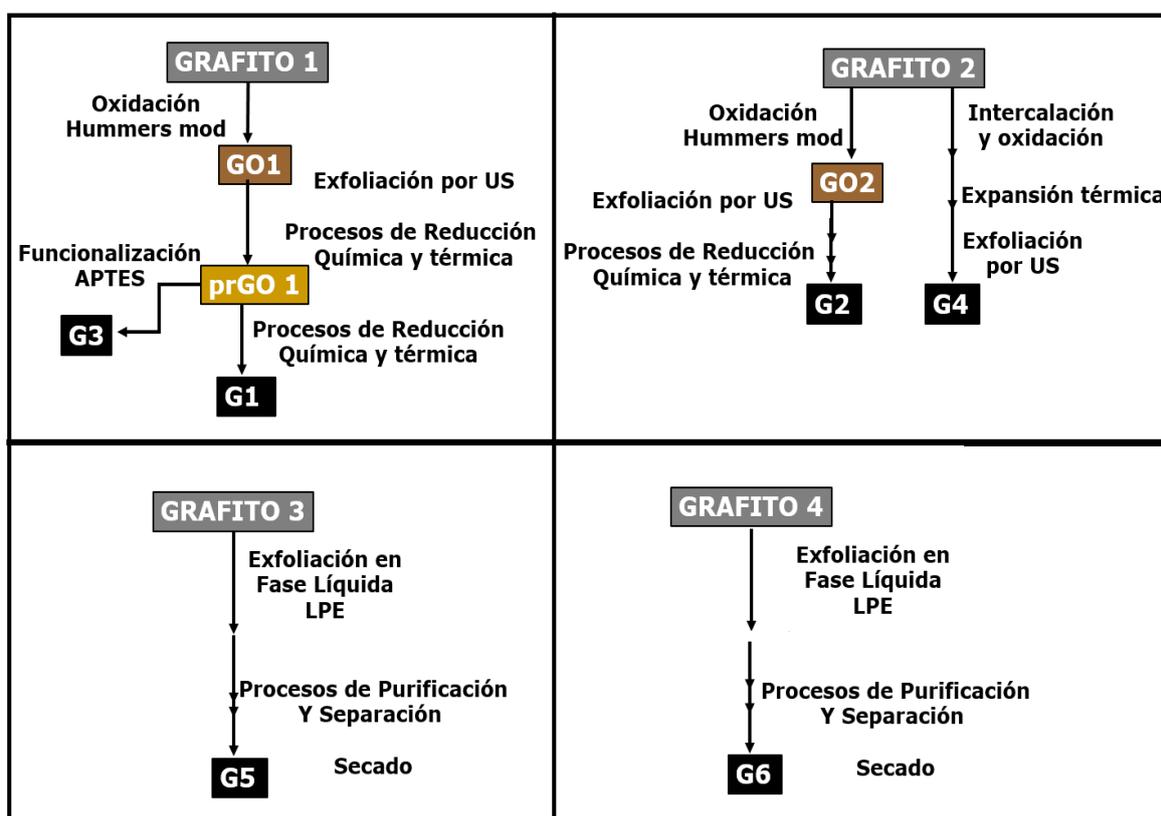


Figura 136. Esquema resumen de la obtención de los diferentes GRMs y las técnicas de obtención empleadas.

A continuación se muestra la caracterización de estos GRMs mediante diferentes técnicas.

3.1. GO1

El óxido de grafeno GO1 se obtiene mediante un proceso de oxidación de grafito empleando el método de Hummers modificado y una posterior etapa de exfoliación con ultrasonidos. El grafito de partida tiene una granulometría entre 0-600 micras, con un tamaño medio de los cristales observado en las micrografías de SEM de 100 μ m y de morfología plana.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

El difractograma de rayos X presenta un pico en posición 2θ de $11,68^\circ$, que corresponde al plano de difracción (001) del óxido de grafeno, que corresponde con una distancia interplanar de $7,6 \text{ \AA}$, típicamente de GO ($\sim 6 \text{ \AA}$)⁴⁵ y un tamaño estimado del eje Z (L_z) de $3,7 \text{ nm}$. Se observa un pequeño pico de intensidad menor, en posición $26,59^\circ$ de 2θ ; identificado como el pico (002) de los materiales gráfenicos. Puede provenir de restos de grafito no oxidado (menos del 0,1%) o probablemente de una reducción (parcial) durante el proceso de secado.

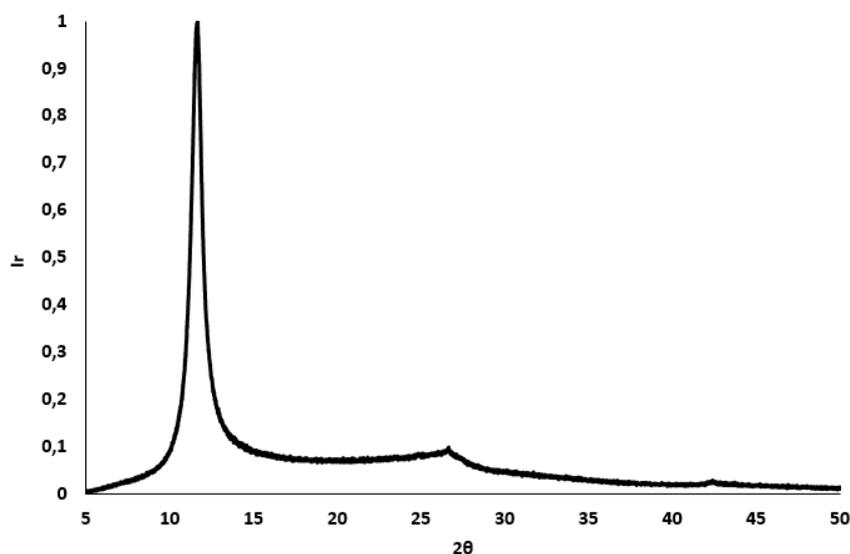


Figura 137. Difractograma de Rayos X de polvo (PXRD) del material GO-1.

Microscopía electrónica

Las micrografías electrónicas de barrido y transmisión muestran partículas de morfología laminar, de aproximadamente 30-40 μ m de tamaño lateral (Figura 139), y con un bajo espesor; 1 nm, que aproximadamente corresponde a monocapa de óxido de grafeno.

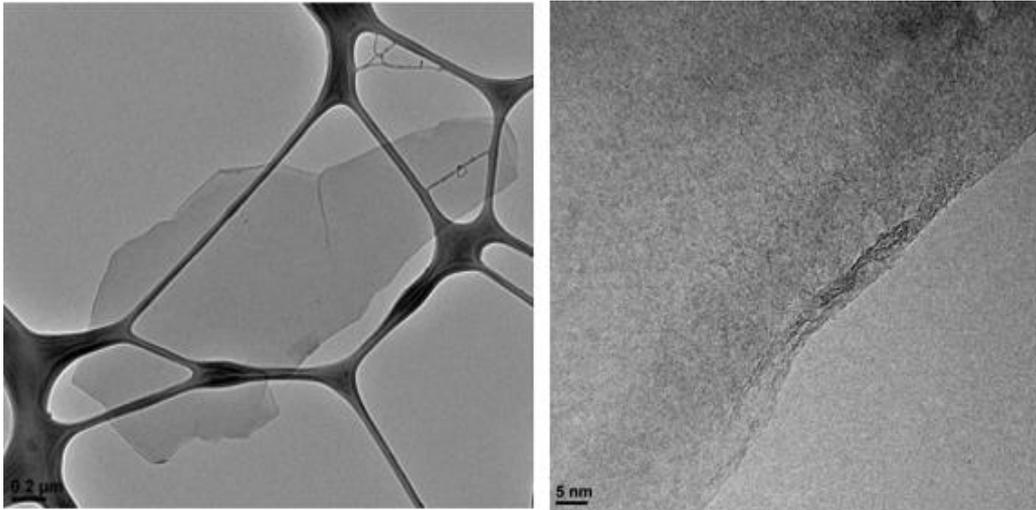


Figura 138. Micrografías de TEM del GO-1.

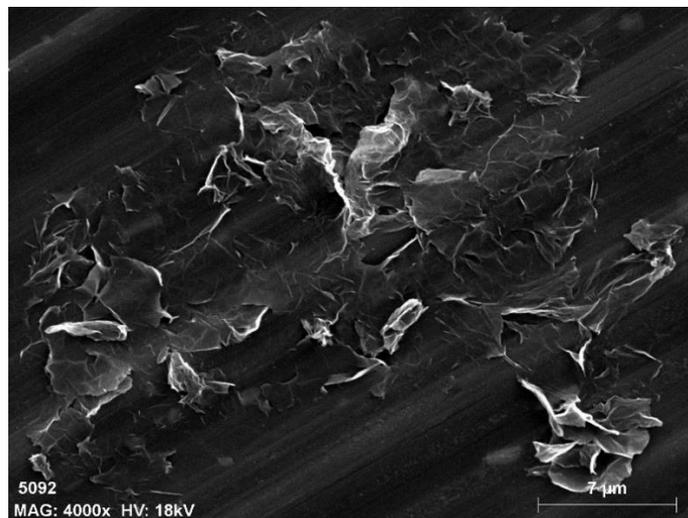


Figura 139. Micrografía de SEM de GO1.

Raman

El espectro Raman que se muestra en la Figura 140, permite observar las bandas D, Gapp de elevada intensidad, la banda DD' de intensidad media y las bandas 2D y 2D' son de baja intensidad, mientras que la banda DD'' no se aprecia en el espectro. Este espectro es típico de GO. En la Tabla 12 y Tabla 13 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

La banda intensa D, que corresponde con un alto contenido de defectos (relación $I_D/I_{Gapp}=0,66$) presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) de 87 cm^{-1} , muy superior a la del rGO1 que se prepara a partir del mismo, e inferior

a los rGO con alto contenido de oxígeno (ver Figura 102, en la que se representa I_D/I_{Gapp} frente a Γ_D).

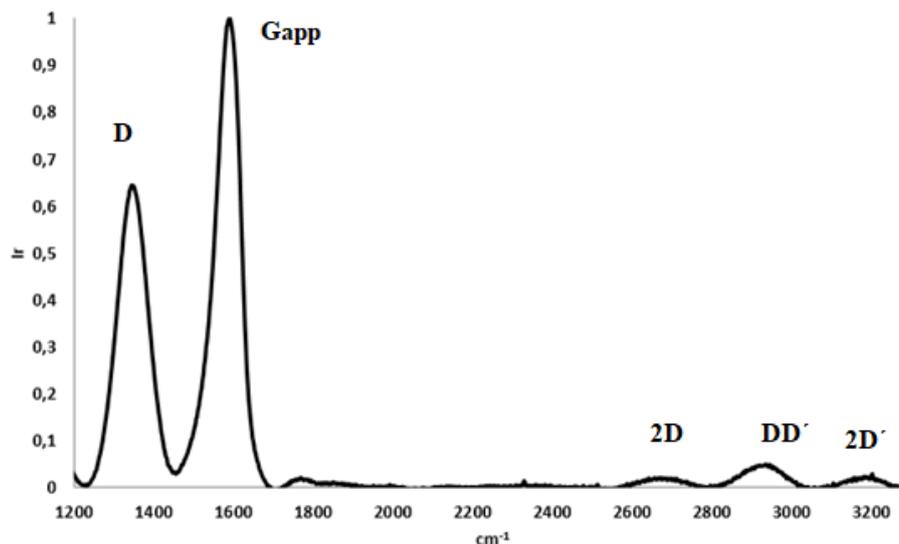


Figura 140. Espectro Raman del material GO-1.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1347	87	8043
G_{app}	1586	73	12252
G	1563	86	4924
D'	1595	56	8932
DD''	-		
2D	2674	118	260
2D₁	-		
2D₂	-		
S (DD')	2926	113	603
2D'	3182	98	284
D'inf	1591		
D'inf - G_{app}	5		

Tabla 12. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para GO1.

Relaciones Raman GO1	
I_D/I_{Gapp}	0,66
I_D/I_G	1,63
I_{2D}/I_G	0,05
$I_{D'}/I_G$	1,81

Tabla 13. Relaciones entre intensidades de las bandas de GO1.

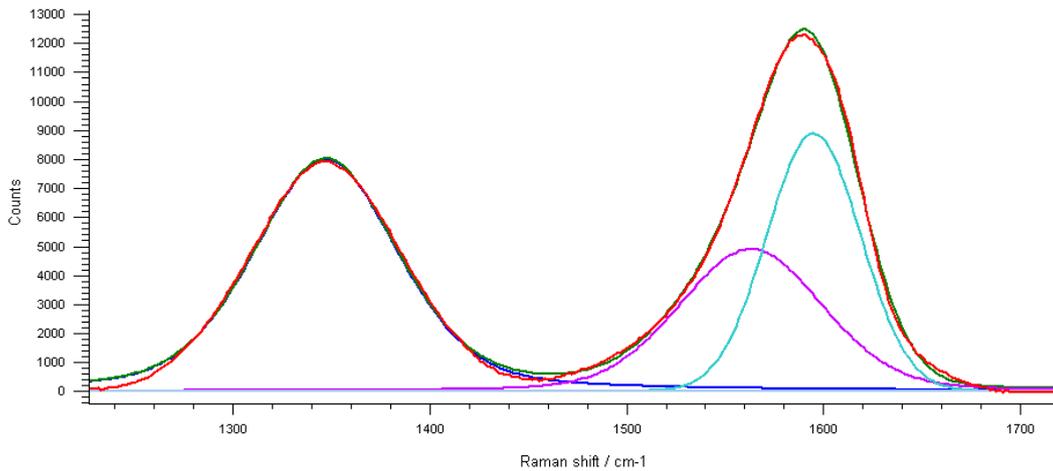


Figura 141. Espectro Raman de GO1, centrado en las posiciones D y G, deconvolucionadas.

La banda G_{app} , también muy intensa, que engloba los picos G y D' , da lugar a una envolvente de mayor anchura y ligera asimetría. A partir de la banda $2D'$ se ha calculado D'_{inf} (1591 cm^{-1}) por lo que la relación $D'_{inf} - G_{app} = 5 \text{ cm}^{-1}$, este hecho está de acuerdo con la relación de King et al, calificando al material como un óxido de grafeno.

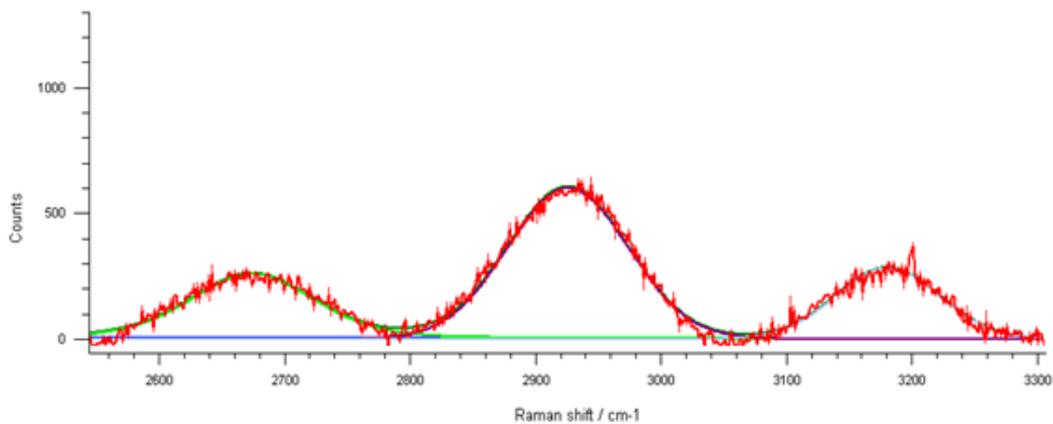


Figura 142. Espectro Raman de GO1, centrado en las posiciones 2D, S y $2D'$.

La banda 2D presenta baja intensidad. El máximo de la misma se encuentra en posición 2674 cm^{-1} ; lo cual supone un notable desplazamiento desde el máximo de la posición en el grafito ($2715\text{-}2720 \text{ cm}^{-1}$). Además, es notable la simetría de dicha banda; habiendo perdido la asimetría correspondiente al grafito de partida.

En este caso, la fórmula de Cançado no aplicaría ya que nos encontraríamos en el Stage 2.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA de GO-1, llevado a cabo en atmósfera oxidante (20% O₂: 80% N₂) muestra como era de esperar, la total combustión del material. A bajas temperaturas, entre 20 y 70°C se observa un primer pico, que corresponde con moléculas de agua asociadas al material. Entre 120 y 320°C se observa un pico con un hombro; que se atribuye a la descomposición de los grupos hidroxilo, poco estables; y carboxilo, respectivamente. Entre 420 y 670°C se observa un pico ancho, debido a la combustión de los grupos cetona y éster.

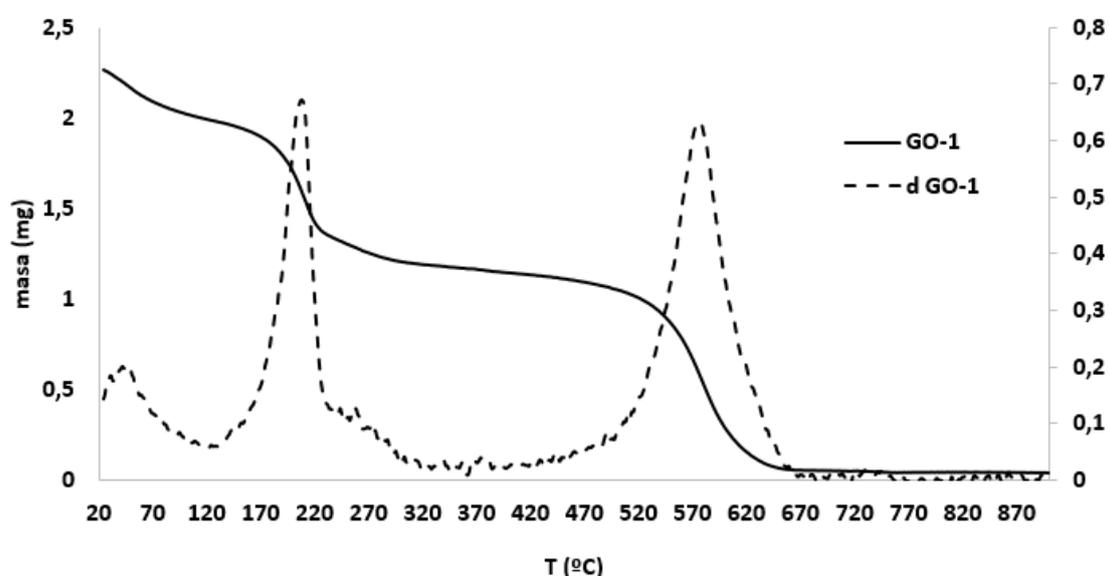


Figura 143. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura.

Isoterma de adsorción BET

De la isoterma BET del GO-1, que se muestra en la Figura, se obtiene que la superficie específica del material es de 6 m²/g. Este valor es extremadamente bajo; ya que teniendo en cuenta el área teórica del grafeno, estaría compuesto por más de 400 láminas ($N_G=2630/6$). Las imágenes de microscopía TEM muestran un material de un espesor mucho menor. Cabe pensar que la medida mediante esta técnica está especialmente influenciada por la compactación que presenta la muestra de este óxido de grafeno cuando

se aísla en estado sólido; lo cual disminuye la superficie expuesta para la adsorción de gas, y ofrece un resultado tan bajo; como se esquematiza en la Figura 144.

Sin embargo, cuando la muestra de GO1 se prepara en condiciones de vacío, a 200°C durante 2 horas, el resultado de área superficial específica mediante isoterma BET es de 435 m²/g ($N_G=2630/435=6$); mostrando un comportamiento diferente (Figura 145).

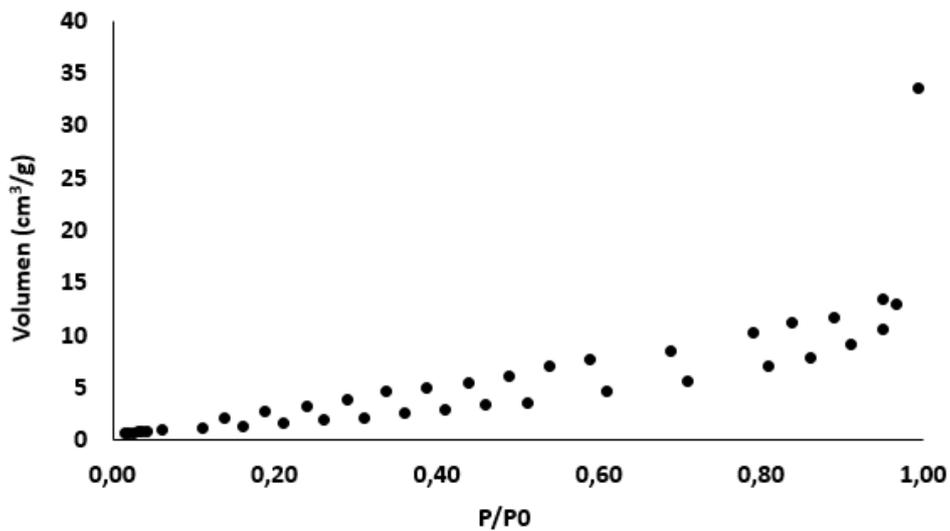


Figura 144. Isoterma BET del material GO-1.

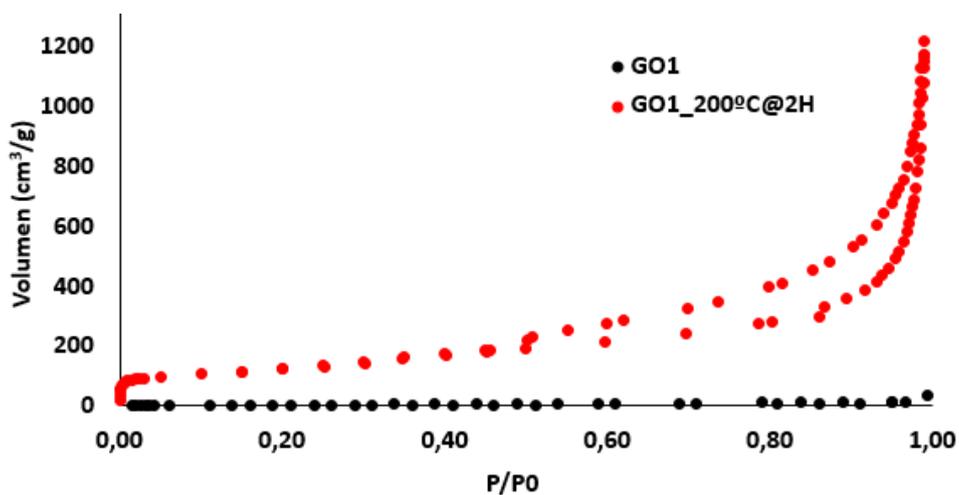


Figura 145. Isoterma BET de GO1 (negro) y GO1 tras 2 horas a 200°C en condiciones de vacío.

FT-IR

En el espectro IR se observa una banda muy ancha entre 3600 y 2000 cm^{-1} correspondiente a la vibración O-H. El intervalo normal en este tipo de enlaces aparece entre 3650 y 3200 cm^{-1} ; su extensión hasta 2000 cm^{-1} puede deberse a estructuras enólicas, la vibración en caso de enlaces COO-H y/o moléculas de agua residual. Entre 1720 y 1740 cm^{-1} aparece la vibración debida a los enlaces C=O; en forma de dos picos en 1727 y 1737 cm^{-1} . En 1615 cm^{-1} aparece la vibración C=C del esqueleto carbonoso del óxido de grafeno. La banda en 1366 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración del enlace C-OH. En 1217 cm^{-1} aparece una banda (tripleto) que se asigna a vibraciones C-O-C. Por el subintervalo en el que se encuentra, serían enlaces tipo $\text{C}_{ar}\text{-O-C}_{al}$ o C=C-O-C_{al} ; donde *ar* significa aromática y *al*, lineal. La banda en posición 1040 cm^{-1} se asocia también a enlaces C-O, y suele ser un doblete. En este caso presenta un hombro en 990 cm^{-1} que podría atribuirse a enlaces acetales.^{314, 315, 316}

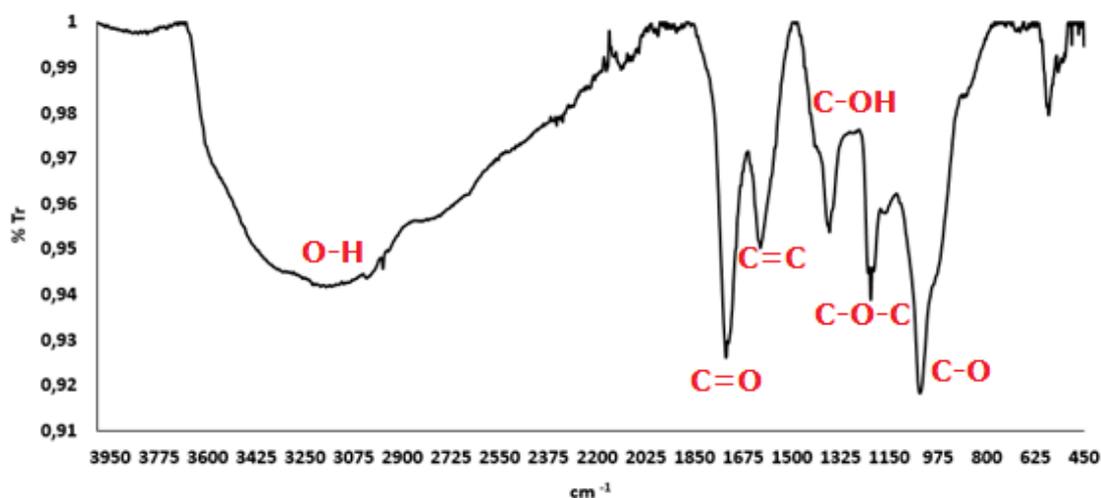


Figura 146. Espectro FT-IR de la Transmitancia relativa del GO-1, con asignación de bandas a varias vibraciones moleculares.

Las bandas descritas constatan que en la superficie del material existen diversos tipos de enlaces oxígeno; entre los cuales destacan hidroxilos, carbonilos, éteres y carboxilos, como ya se ha descrito anteriormente en la literatura para este tipo de materiales.

XPS

El espectro XPS de GO1 (Figura 147) muestra los picos que se recogen en la Tabla 14. Exceptuando los picos correspondientes a C1s y O1s, el resto tienen muy baja intensidad. Pueden considerarse trazas o restos de átomos debidos al proceso de oxidación; por ejemplo el de S y N. El Si podría deberse a silicatos provenientes del grafito natural.

Referencia del pico	Posición (eV)	% atómico
C 1s	282	63,2
O 1s	528	30,7
N 1s	396	1,92
Cl 2p	196	0,98
Si 2p	101	1,10
S 2p	165	2,14

Tabla 14. Posiciones y porcentajes atómicos obtenidos del espectro XPS de GO1.

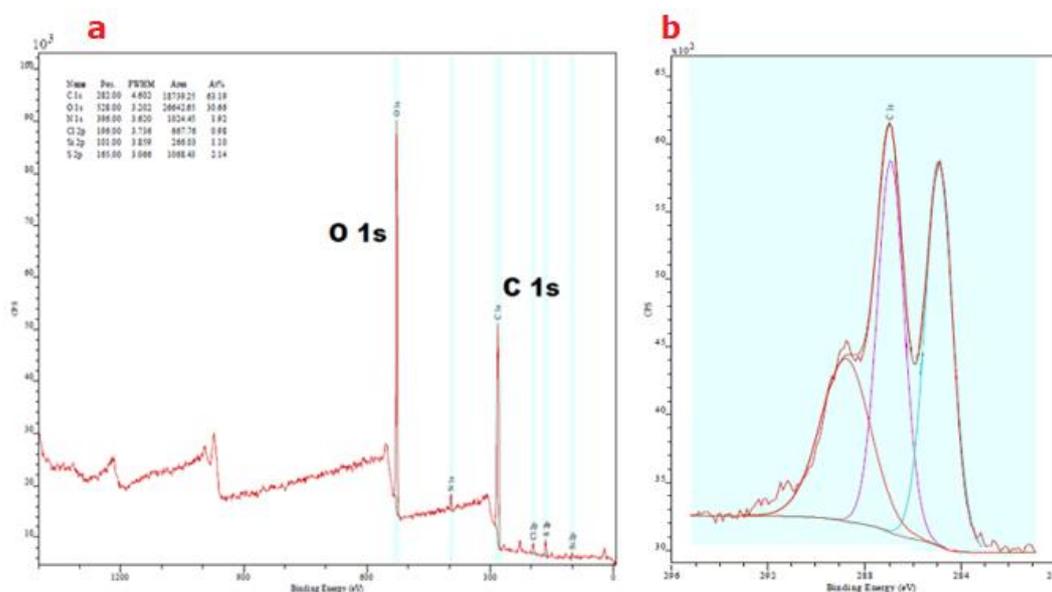


Figura 147. a) Espectro general y b) centrado en el pico C1s, deconvolucionado.

El porcentaje de oxígeno es del 30,7% atómico; que corresponde a C₄O. La deconvolución del pico C1s muestra que el porcentaje de C=O es del 27,9% (288,8 eV), C-O un 35,3% (286,9 eV) y C=C y C-C un 36,8% (284,9 eV).

3.2. G1

El material G1 es el resultado de aplicar varias etapas de reducción termoquímica al GO1, con el objetivo de disminuir el contenido en oxígeno.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

Es necesario recordar que todos los difractogramas de rayos X de los GRMs se han realizado en pastillas compactadas.

El difractograma de rayos X de G1 (Figura 148) muestra un pico de elevada anchura en posición $26,30^\circ$ de 2θ , por lo que según la ley de Bragg, la distancia interplanar (d_{002}) será $0,338$ nm y la altura en dirección Z (L_z) es de $1,6$ nm. Además, destaca un pico de menor intensidad en posición $44,02^\circ$ y un tercero en $54,30^\circ$; que son característicos de estructuras laminares organizadas.

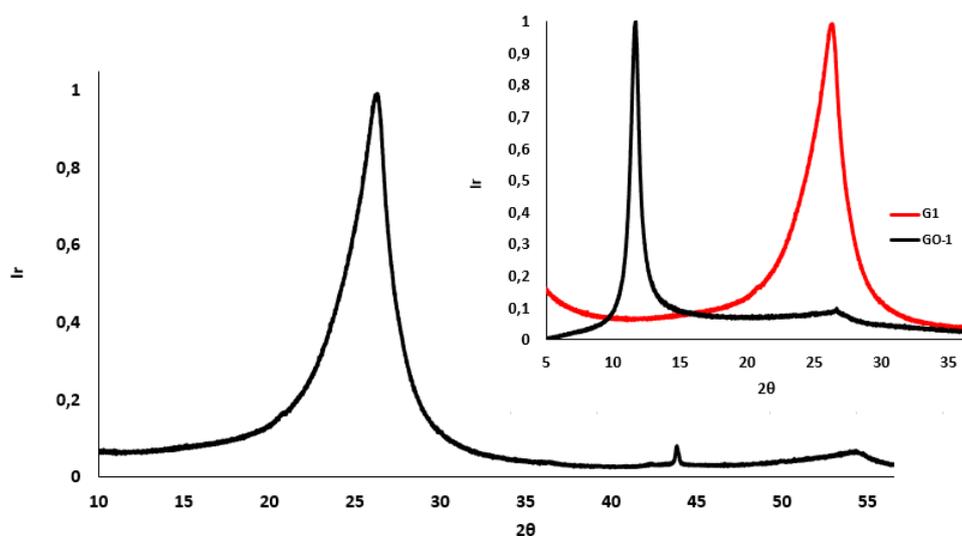


Figura 148. Difractograma de rayos X de G1, normalizado al pico de difracción (002) de 2θ y comparativa de los difractogramas de G1 y el óxido de grafeno de partida GO1.

Como puede observarse al comparar con el material de partida (el óxido de grafeno GO1), los procesos de reducción implican la desaparición completa del pico de difracción (001), como era de esperar.

Microscopía electrónica

El tamaño lateral de G1 determinado mediante microscopía SEM se sitúa entre 20 y 30 μm (Figura 151). Se observa una morfología laminar y arrugas o plegamientos de los planos provocados por los defectos.

Las micrografías de TEM del G1 muestra similar morfología y tamaño lateral de aproximadamente 3 μm , como se observa en la Figura 149. Se aprecia un bajo espesor; inferior a 1nm. Las micrografías de la Figura 150 muestran diferentes puntos de la muestra. En la izquierda se aprecia una lámina, mientras que en la derecha se observan plegamientos y defectos estructurales de las láminas (marcadas en rojo). Las posiciones defectivas podrían ser vacantes en la lámina de grafeno producidas por la oxidación y los tratamientos reductores aplicados. Este tipo de fenómenos afectan a la conductividad eléctrica del GRM, ya que como se ha indicado en la introducción, generan resistencia al movimiento de electrones (ver Figura 56, página 70). La Figura 151 muestra varias nanopartículas de G1; observando una morfología laminar y la superposición de varias capas.

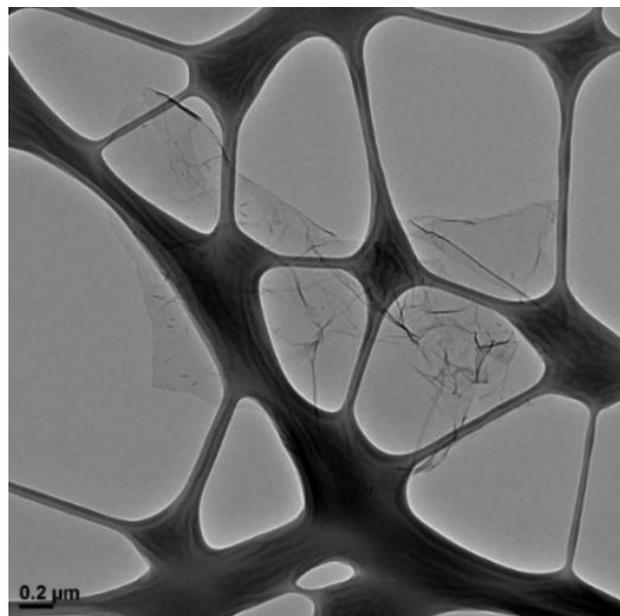


Figura 149. Micrografía de TEM del G1, donde se observa una lámina, con varios plegamientos del plano.

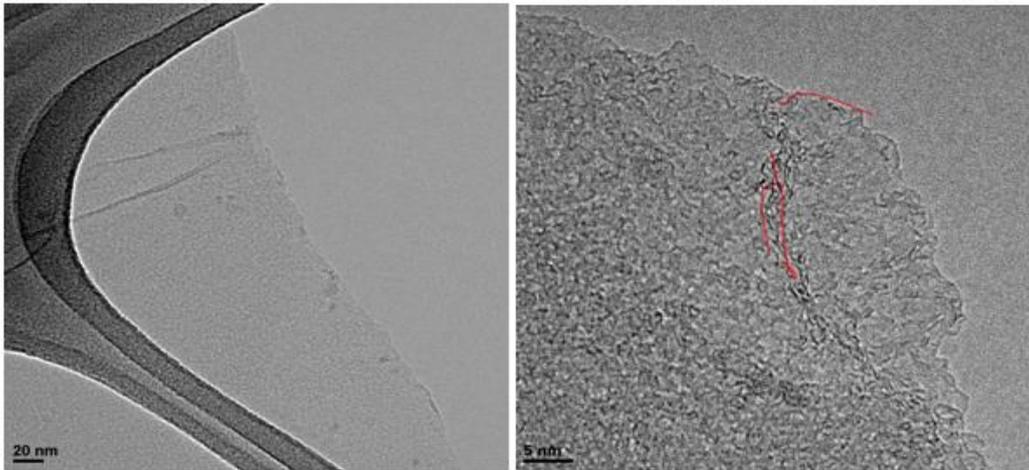


Figura 150. Micrografías de TEM del material G1 con diferente magnificación.

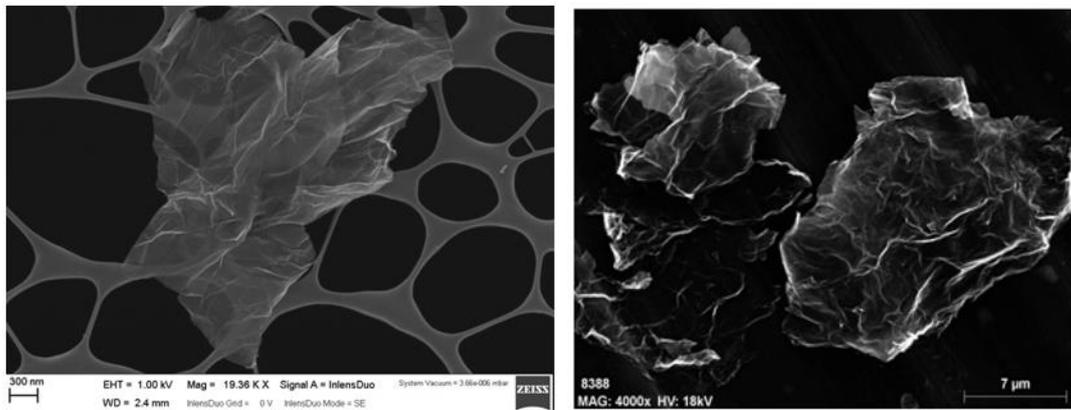


Figura 151. Micrografías de SEM y FESEM del G1.

Difracción láser (PSA)

En la Figura 152 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de G1. Los parámetros obtenidos son 16 μm en el caso de D_{10} ; 40 μm para D_{50} y 191 μm para D_{90} .

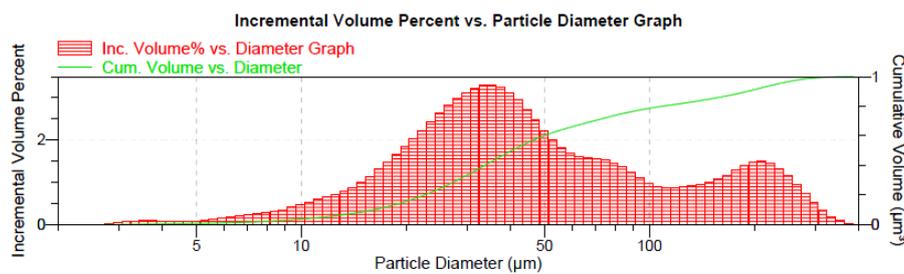


Figura 152. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G1.

El tamaño de las láminas determinado mediante micrografías de SEM se sitúa entre 20 y 30 μm ; por lo que la medida D_{50} (40 μm) queda cercana a los resultados obtenidos mediante microscopía.

Raman

El espectro Raman de G1, que se muestra en la Figura 153, permite observar las bandas D, y G_{app} de elevada intensidad; la bandas D+D' y 2D' de baja intensidad; y la banda DD' de intensidad media, además de una banda 2D que comienza a crecer.

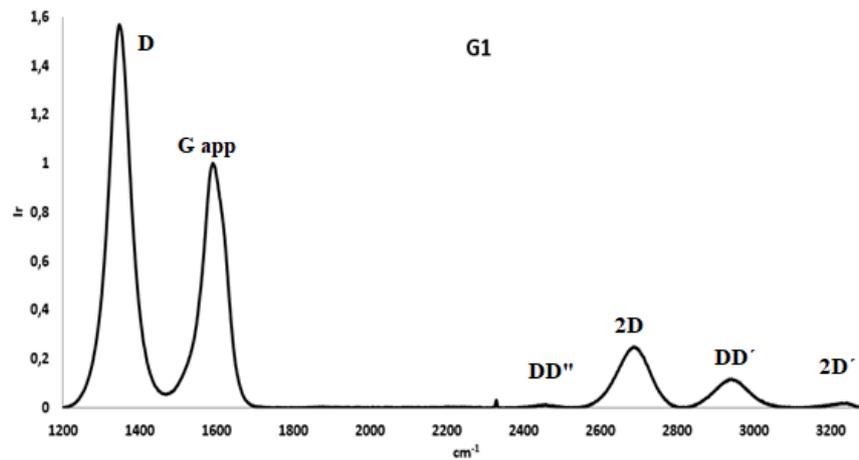


Figura 153. Espectro Raman del material G1.

Este espectro es típico de rGO con elevado grado de reducción. En las Tabla 15 y Tabla 16 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

Referencia de la banda	Centro (cm^{-1})	Anchura a media altura (cm^{-1})	Intensidad (cuentas)
D	1350	68	8375
G_{app}	1595	69	5483
G	1580	71	3310
D'	1610	58	2630
DD''	-	-	-
2D ₁	2654	64	506
2D ₂	2698	78	1138
S (DD')	2950	102	624
2D'	3240	-	-
D' inf	1620	-	-
D' inf - G_{app}	25	-	-

Tabla 15. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas de G1.

Relaciones Raman G1	
$I_D/I_{G_{app}}$	1,53
I_D/I_G	2,53
I_{2D}/I_G	0,31
$I_{D'}/I_G$	0,79

Tabla 16. Relaciones entre intensidades de las bandas calculadas para el material G1.

La banda intensa D, que corresponde con un alto contenido de defectos (relación $I_D/I_{G_{app}}=1,53$), presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) o Γ_D igual a 68 cm^{-1} , muy inferior a los encontrados en los óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducidos que presentan un porcentaje de C-sp² menor del 80%. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas, que se observan en la lámina. La banda G_{app} , también muy intensa, envuelve los picos G y D' quedando una envolvente de mayor anchura y notable asimetría (ver Figura 154).

A partir de la banda 2D' se ha calculado D'_{inf} (1620 cm^{-1}) por lo que la relación $D'_{inf} - G_{app} = 25 \text{ cm}^{-1}$, este hecho está de acuerdo con un elevado grado de reducción y una alta proporción C/O.

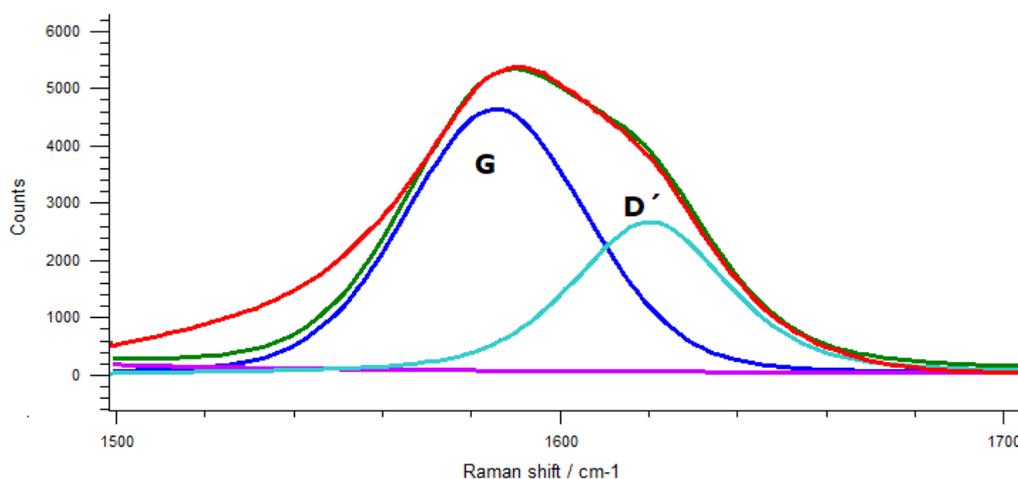


Figura 154. Banda G_{app} , con las componentes G y D' de G1.

La banda 2D crece notablemente si se compara con la banda 2D en el óxido de grafeno de partida, GO1. El máximo de la misma se encuentra en posición 2686 cm^{-1} (Figura 155); lo cual supone un notable desplazamiento desde el máximo de la posición en el grafito ($2715\text{-}2720 \text{ cm}^{-1}$). Además, es notable la

simetría de dicha banda; habiendo perdido la asimetría correspondiente al grafito de partida.

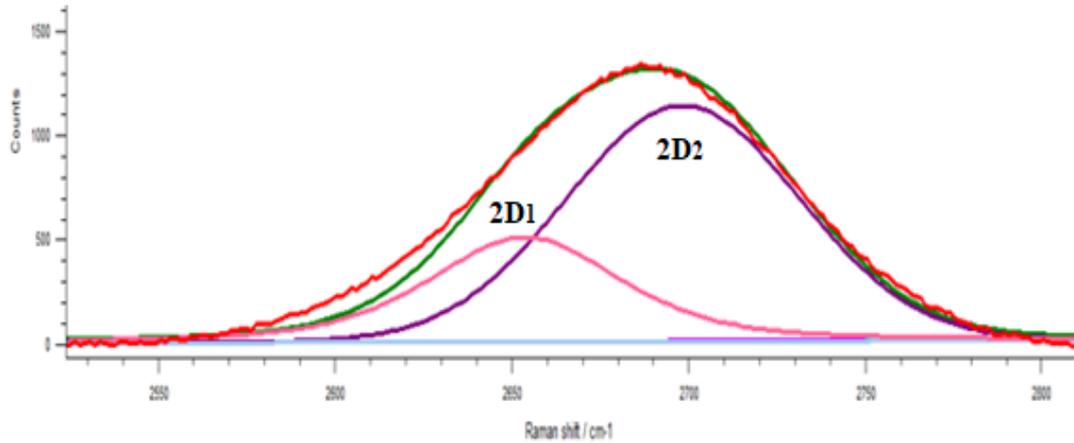


Figura 155. Banda 2D, con las dos componentes 2D₁ y 2D₂ deconvolucionadas.

El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Cançado nos da un valor de $L_D = 9,7$ nm si lo calculamos en función de I_D/I_{Gapp} y; 7,4 nm si se calcula a partir de I_D/I_G , (su límite de aplicación es de $L_D \geq 10$ nm).

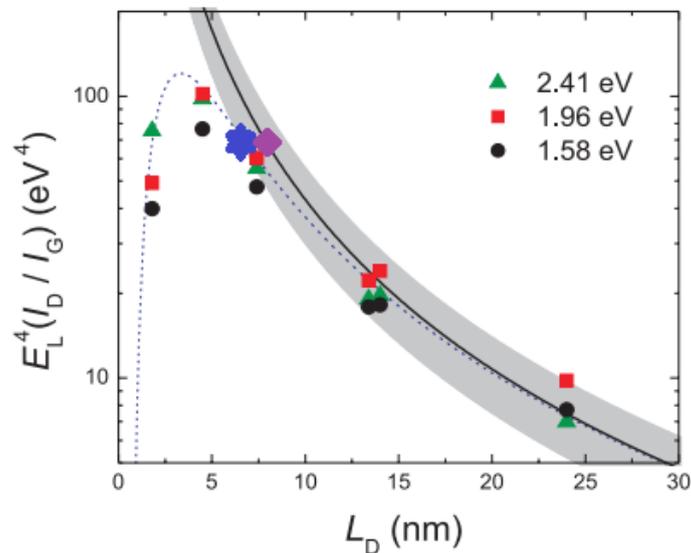


Figura 156. Representación del producto de $[E_L^4 \cdot (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales de G1, ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14^{294,295} (estrella azul) y calculado con la fórmula de Cançado (rombo morado).

Si representamos $[E_L^{4*}(I_D/I_G)]$ en la gráfica de Cançado et al, podemos observar una pequeña desviación entre el valor experimental y el calculado con la ecuación propuesta por Cançado (Figura 156).

El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 7,4 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa incluso al acumular durante 14,5 horas. El parámetro C_A es el valor máximo posible para la relación I_D/I_G del grafeno.

Por otro lado, como puede observarse, en nuestro caso tendríamos un rGO que ha recuperado el Stage 1.

TGA

En la gráfica correspondiente al G1 (Figura 157) se observa un solo pico de la primera derivada de la masa con respecto a la temperatura, entre 520 y 670°C; atribuidas a grupos cetona y éster. Su máximo se encuentra en 640°C. En comparación con el GO1, se comprueba que prácticamente no hay grupos hidroxilo ni carboxilo; que han desaparecido debido a los procesos reductores aplicados; mientras que parte de los grupos más estables aún se mantienen.

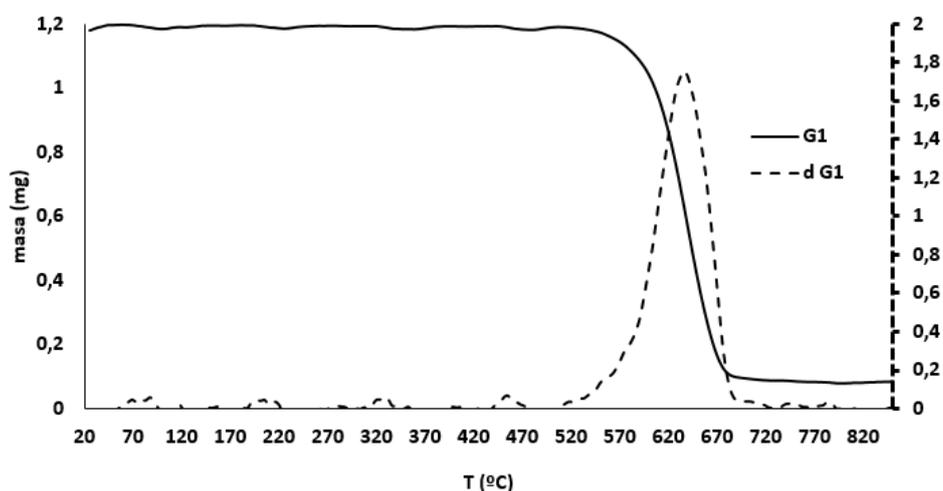


Figura 157. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura.

Isoterma de adsorción BET

Como se aprecia en la Figura 158, y en comparación con la isoterma del GO1, precursor de este material; el volumen adsorbido es significativamente

mayor. El área específica calculada para G1 es de 512 m²/g. Con este dato, y de acuerdo su relación con el valor teórico ($N_G=2630/A_{BET}$)²⁹⁹ se estima que se compone de 5 láminas de media (similar al valor obtenido mediante DRX); aunque también debe tenerse en cuenta la penalización que tienen ambas técnicas en los materiales gráficos (Figura 112). El valor es cercano al publicado y considerado como área específica de una lámina de grafeno en la práctica, como ya se ha comentado (600-700 m²/g).³⁰¹

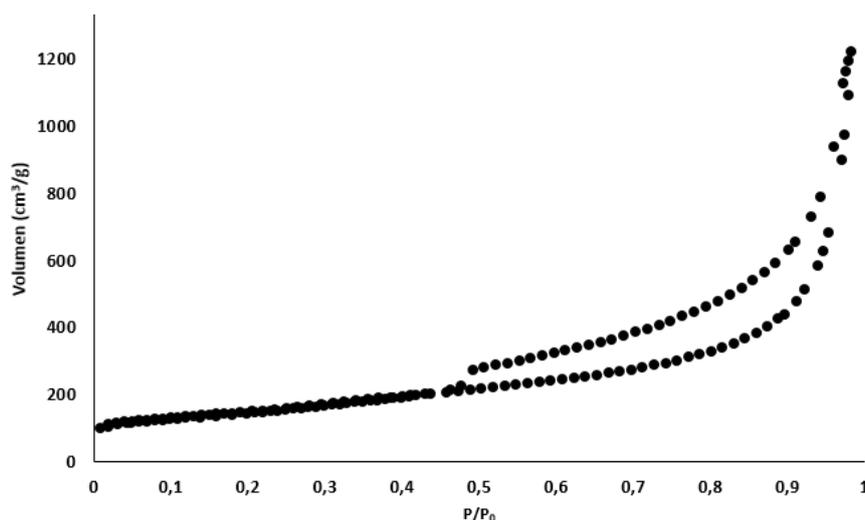


Figura 158. Isoterma BET de G1.

FT-IR

El espectro de infrarrojo muestra bandas de muy baja intensidad y con vibración en las siguientes posiciones; entre 3000 y 2663 cm⁻¹ aparece una banda ancha atribuida a la vibración de los enlaces O-H, que probablemente sean de tipo enólicos y COO-H, apareciendo bandas en las posiciones 2350 y 2328 cm⁻¹ tipo doblete.

En 1739 cm⁻¹ se encuentra la banda de mayor intensidad, atribuida a la vibración C=O. Entre 1450 y 1547 cm⁻¹ aparece una banda sin resolver que engloba a varias bandas, y que podría deberse a la vibración de los dobles enlaces del esqueleto carbonoso C=C, que está desplazada dada la aromaticidad de la estructura. La vibración de los enlaces C-OH origina una banda en posición 1366 cm⁻¹ y en 1217 cm⁻¹ se aprecia un triplete debido a enlaces C-O-C. Desde 990 a 1115 cm⁻¹ se observan varias bandas, sin una completa resolución; pueden estar relacionadas con vibraciones C-O de enlaces acetales.

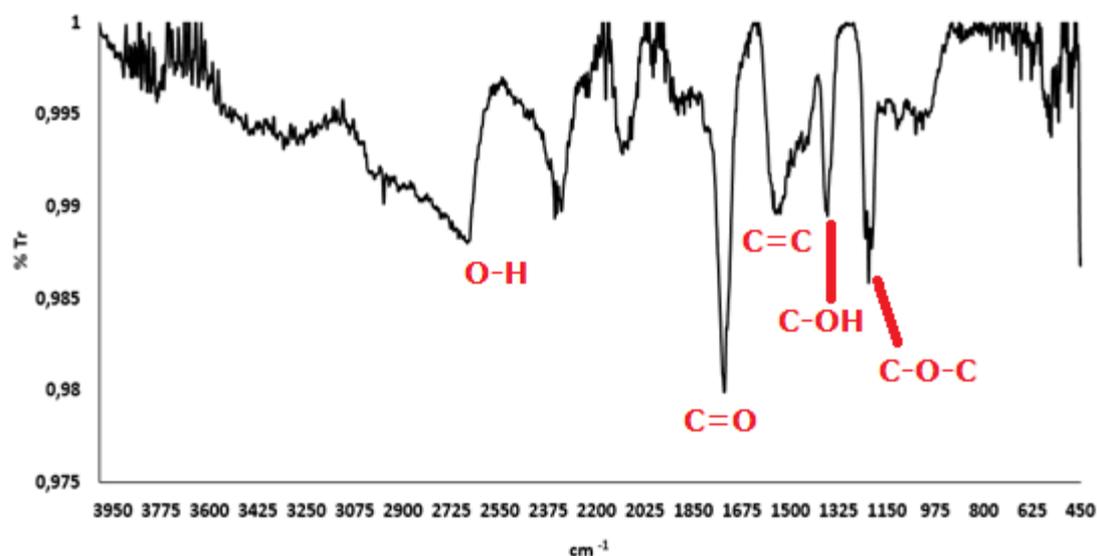


Figura 159. Espectro FT-IR del material G1.

XPS

Las Figura 160 y Figura 161 corresponden al espectro general y los de los picos C1s y O1s de G1, respectivamente. El espectro general muestra un pico correspondiente al C1s de aspecto estrecho, asimétrico y de elevada intensidad.

La cantidad de oxígeno estimada según la relación de las áreas de ambos picos es de un 3,25%, lo que supondría una relación atómica C:O de 40:1. Sin embargo, el estudio del pico O 1s muestra una contribución debida a moléculas de agua, vapor u oxígeno adsorbidas; que no tienen un enlace con la estructura del G1. Restando esta contribución, la cantidad de oxígeno presente en la muestra es de un 2%, con una relación atómica C:O igual a 66:1 ($C_{66}O$). La deconvolución de los picos realizada mediante el software CASA, permite posicionar las diferentes componentes y cuantificar su porcentaje atómico, según recogen las Tabla 17 y Tabla 18.

Los resultados obtenidos mediante XPS apoyan el análisis Raman; ya que se ha determinado para G1 que el contenido en C-sp² es superior al 80% (coincidente con su FWHM de la banda D).

De acuerdo con los resultados, puede concluirse que los grupos oxígeno se encuentran presentes en el material enlazados en forma de grupos C-O y carbonilo, aproximadamente en igual cantidad.

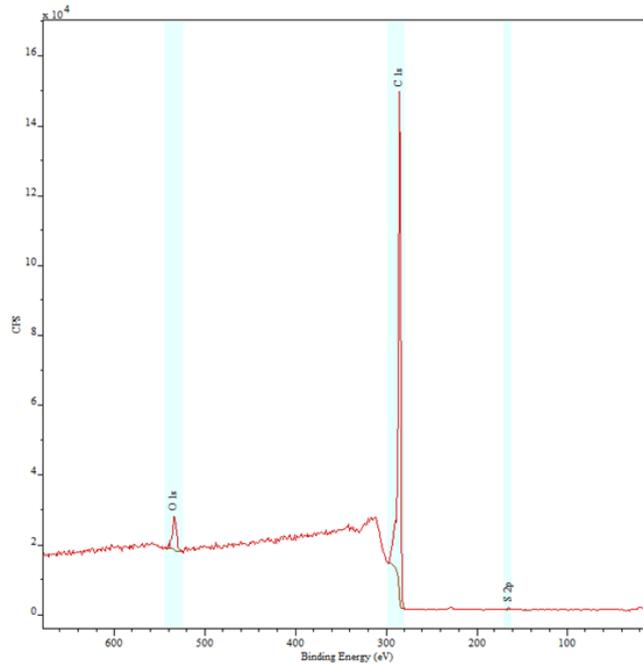


Figura 160. Espectro general de XPS de G1.

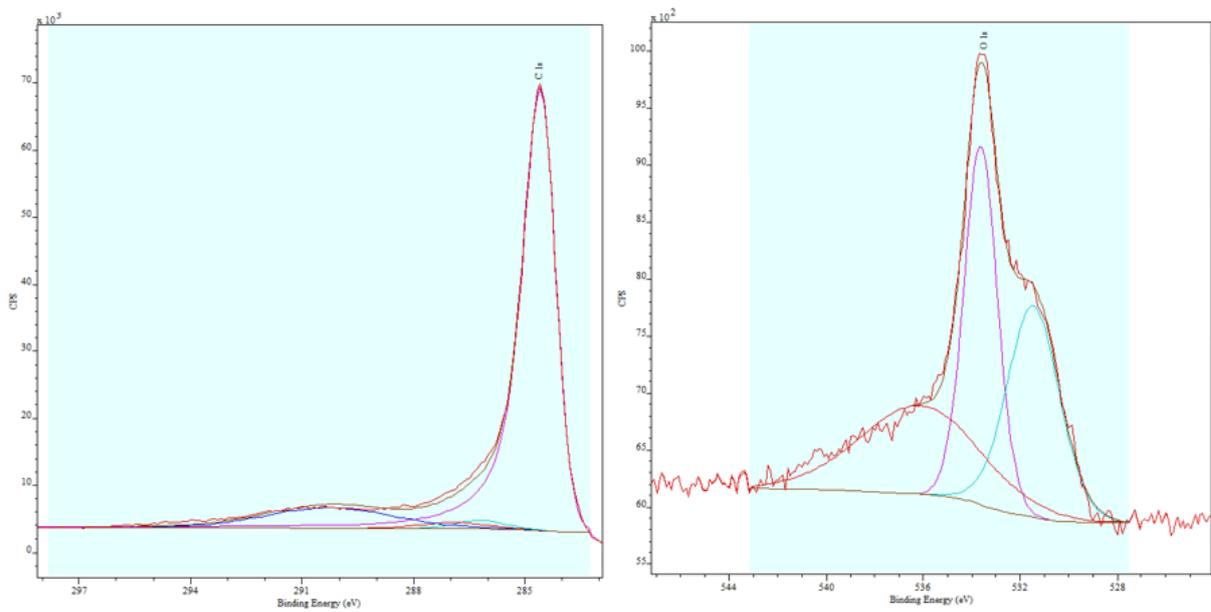


Figura 161. Picos del material G1, mostrando la deconvolución. A izquierda se muestra el C1s y a derecha el O1s.

Componentes del pico C1s	Posición (eV)	% atómico
C1s C	284,59	79,73
C1s C-O	286,18	2,39
C1s C=O	286,90	2,39
C1s π - π^*	290,27	15,49

Tabla 17. Descripción de las componentes del pico C1s de G1.

Componentes del pico O1s	Posición (eV)	% atómico
O1s C-O	533,63	35,59
O1s C=O	531,47	32,88
C1s H ₂ O	536,14	31,53

Tabla 18. Descripción de las componentes del pico C1s de G1.

Teniendo en cuenta que el análisis termogravimétrico ha mostrado la práctica inexistencia de grupos hidroxilo; se podrían atribuir los enlaces C-O a grupos éter. No se ha determinado la presencia de enlaces del tipo ácido carboxílico ni éster. Cabe destacar la elevada contribución (casi un 15,50%) de posiciones ocupadas por carbono con estructura aromática y deslocalización electrónica.

3.3. GO2

El material GO2 se ha obtenido partiendo de un grafito de micraje entre 0-1000 μm y de morfología plana; al cual se somete a un proceso de oxidación (método de Hummers modificado) para lograr su oxidación. Posteriormente, el óxido de grafito se somete a ultrasonidos para lograr la separación de las láminas. Este material es el precursor de G2, que se describe más adelante.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

Se aprecia en el difractograma de la Figura 162 un pico intenso en posición $10,55^\circ$ de 2θ , típico en óxidos de grafito.

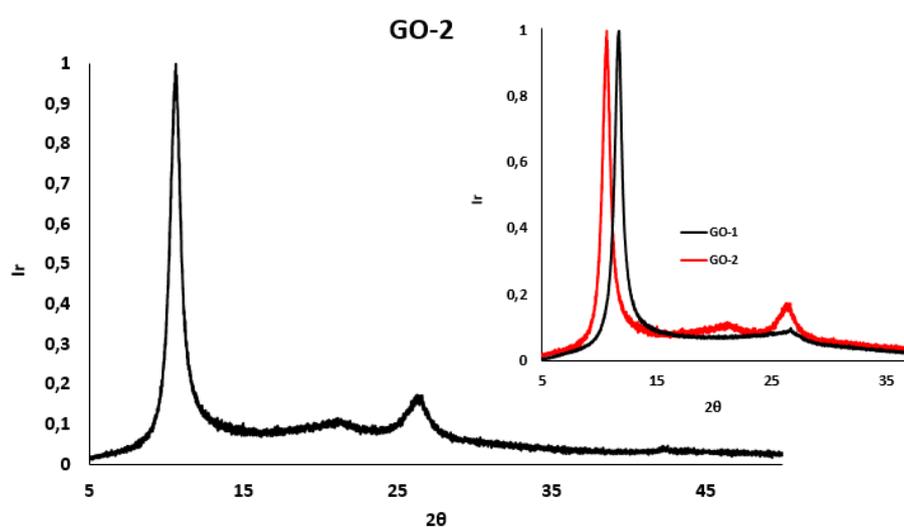


Figura 162. Difractograma de rayos X del óxido de grafito GO2, y comparación con el óxido de grafito GO1.

La distancia interplanar calculada es de 7,95 Å (cerca a 6 Å, atribuida a GO)⁴⁵ y el espesor en el eje Z (L_z) es 4,9 nm. La comparación con el GO1 muestra un desplazamiento de la banda a menor ángulo en el caso de GO2 y una intensidad ligeramente superior en el pico (002), probablemente atribuible a una ligera reducción durante la etapa de secado.

Microscopía electrónica

La Figura 163 muestra dos micrografías de TEM de GO2 donde se puede observar una partícula con varias láminas; mientras que a la derecha se aprecia arrugamientos en el borde. A pesar de ello, el espesor del material es inferior a 2 nm. El tamaño lateral observado en imágenes de FESEM (Figura 164) supera las 20µm y se aprecian arrugas y plegamientos típicos de GO.

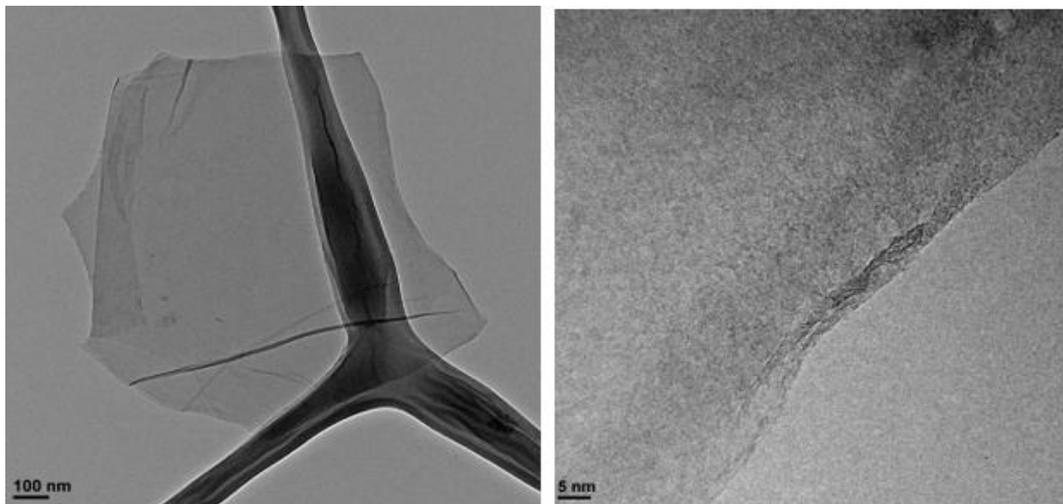


Figura 163. Micrografías de TEM obtenidas con diferente magnificación del material GO2.

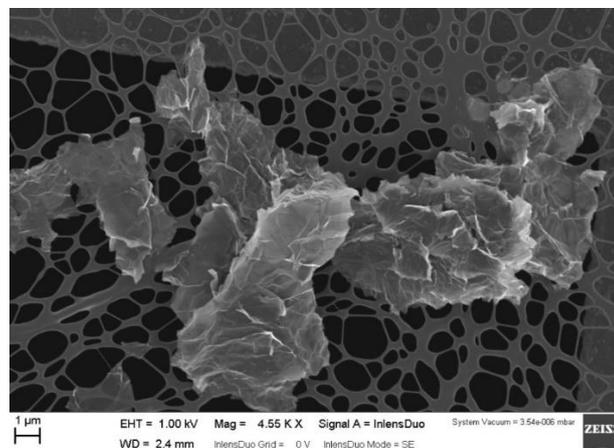


Figura 164. Micrografía de FESEM de GO2.

Raman

El espectro Raman obtenido para GO2 es muy similar al que presenta GO1, siendo las diferencias entre los mismos difícil de apreciar, salvo por la ligera modificación de la posición de las mismas y la intensidad.

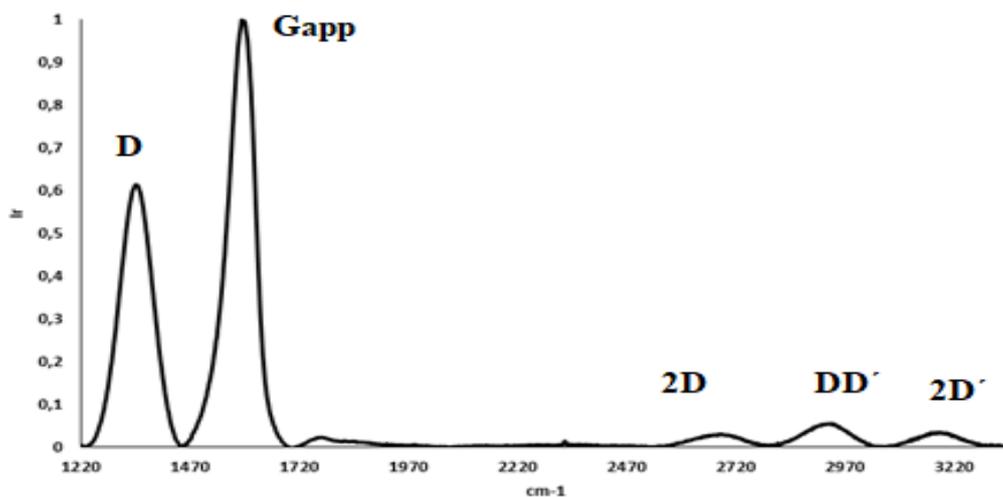


Figura 165. Espectro Raman de GO2.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1346	83	10130
G _{app}	1588	71	16578
G	1580	65	12380
D'	1604	43	6444
DD''	-	-	-
2D	2675	104	893
2D ₁	2639	68	216
2D ₂	2693	89	378
S (DD')	2930	112	841
2D'	3186	107	530
D' _{inf}	1593	-	-
D' _{inf} - G _{app}	5	-	-

Tabla 19. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para GO2.

El espectro Raman que se muestra en la Figura 165, permite observar las bandas D, G_{app} de elevada intensidad, la banda DD' de intensidad media y las bandas 2D y 2D' son de baja intensidad, mientras que la banda DD'' tampoco se aprecia en el espectro, como ocurría en GO1. Este espectro es

típico de GO. En la Tabla 19 y Tabla 20 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

Relaciones Raman GO2	
$I_D/I_{G_{app}}$	0,61
I_D/I_G	0,82
I_{2D}/I_G	0,07
$I_{D'}/I_G$	0,52

Tabla 20. Relaciones entre intensidades de las bandas de GO2.

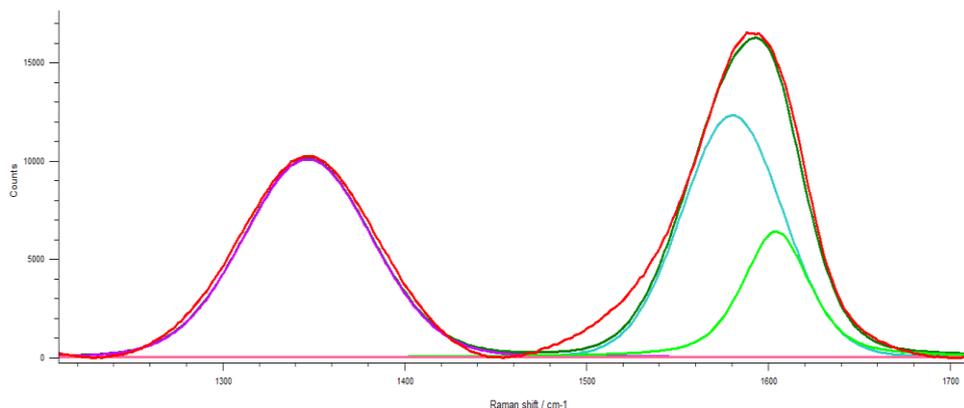


Figura 166. Espectro Raman de GO2, centrado en la región de las bandas D, G y D'.

La banda intensa D (Figura 166) corresponde con un alto contenido de defectos (relación $I_D/I_{G_{app}}=0,61$) y presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) de 83 cm^{-1} ; muy superior a la del rGO2 que se prepara a partir del mismo y menor que en el caso del GO1.

La banda G_{app} (Figura 166), también muy intensa, corresponde a los picos G y D', dando lugar a una envolvente de mayor anchura y ligera asimetría. A partir de la banda 2D' se ha calculado $D'_{inf} 1593 \text{ cm}^{-1}$ por lo que la relación $D'_{inf} - G_{app} = 5 \text{ cm}^{-1}$; este hecho está de acuerdo con la relación de King et al para un óxido de grafeno.

La banda 2D presenta baja intensidad (Figura 167), aunque ligeramente mayor que la que presenta el GO1. El máximo de la misma se encuentra en posición 2675 cm^{-1} ; lo cual supone un notable desplazamiento desde el máximo de la posición en el grafito ($2715\text{-}2720 \text{ cm}^{-1}$). Además, es notable la simetría de dicha banda; habiendo perdido la asimetría correspondiente al grafito de partida.

En este caso, la fórmula de Caçgado no aplicaría ya que nos encontraríamos en el Stage 2.

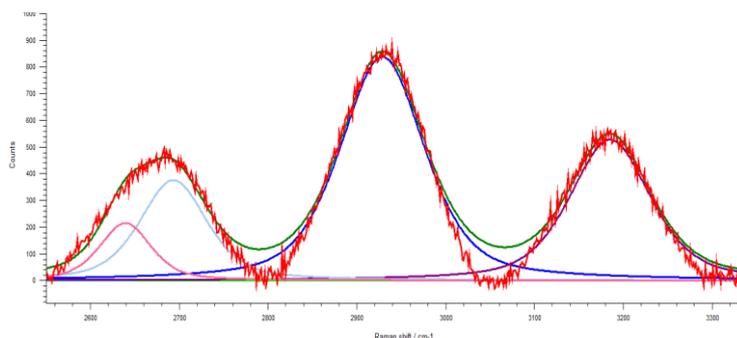


Figura 167. Espectro Raman de GO2, centrado en la región de las bandas 2D, S y 2D'.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA de GO2 se ha llevado a cabo en atmósfera oxidante (20% O₂: 80% N₂). El resultado es la total combustión del material, como muestra la Figura 168.

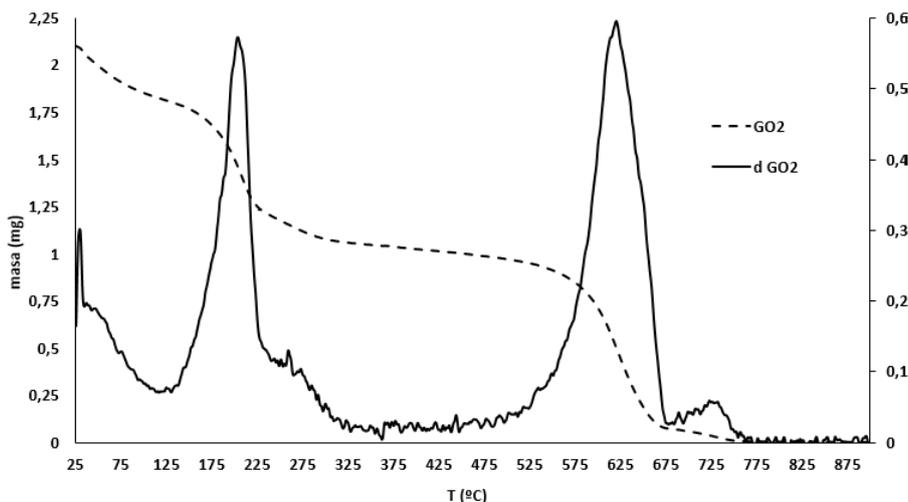


Figura 168. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de GO2.

A bajas temperaturas, entre 20 y 70°C se observa un primer pico, que corresponde con moléculas de agua asociadas al material (aproximadamente 13% de la masa total). Entre 125 y 320°C se observan dos bandas no resueltas, con un máximo en 205°C (suponen un 36,5% de masa y pueden deberse a la combustión de los grupos hidroxilo y carboxilo, de menor estabilidad que grupos cetona o éter). Al final de la envolvente de esta banda

(325°C) casi la mitad de la masa (49,5%) ha combustionado. Entre 420 y 670°C se observa un pico ancho, seguido de un pico de menor intensidad entre 675 y 775°C. El primero de los dos supone una pérdida de masa total del 43,8%, mientras que el segundo supone un 4,7%.

Isoterma de adsorción BET

En la isoterma BET del GO2 (Figura 169) da como resultado un área específica de 10 m²/g, lo cual supondría que el material tenga un espesor significativamente mayor al observado en las imágenes de microscopía.

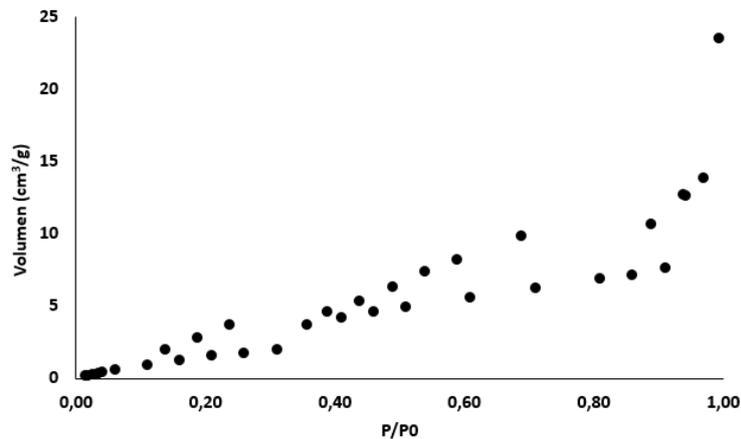


Figura 169. Isoterma BET de adsorción de GO2.

Al igual que ocurre en GO1, el óxido de grafeno GO2 sufre una compactación cuando se encuentran en estado sólido. Esto disminuye la superficie expuesta para la adsorción de gas, y ofrece un resultado tan bajo; como se esquematiza en la Figura 112. Cuando la muestra se somete a una desgasificación a 200°C durante 2 horas en vacío, el resultado de SSA mediante BET es de 367 m²/g; correspondiente a ~7 láminas ($N_G=2630/377$), ver Figura 170.

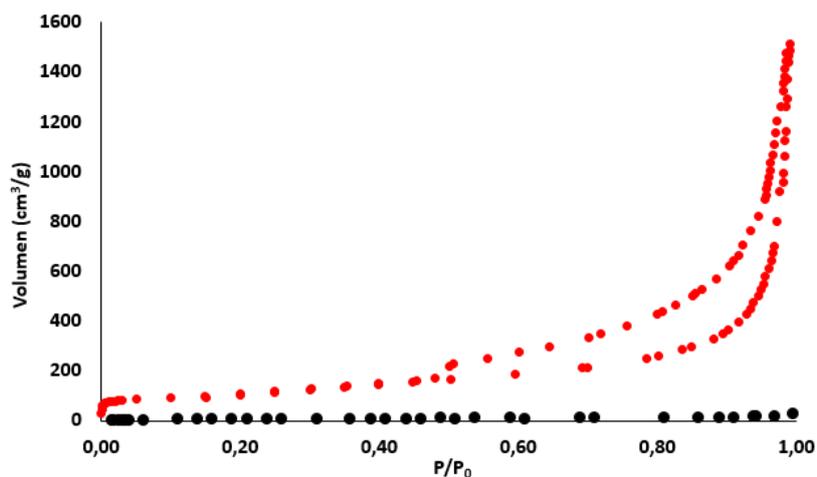


Figura 170. Isoterma BET de adsorción de GO2 (negro) y GO2 tras 2 horas a 200°C en condiciones de vacío.

FT-IR

En el espectro de GO2 (Figura 171) se observan las mismas bandas de absorción que en el óxido de grafeno GO1 (Tabla 21).

Las bandas coinciden en ambos materiales GO, ya que pese emplear dos grafitos diferentes; se han seguido pasos muy similares para su oxidación; lo cual puede explicar que se forme el mismo tipo de enlaces carbono-oxígeno. No se han empleado los espectros IR de manera cuantitativa, sino para reconocer los diferentes grupos. Sin embargo, de la comparación de los espectros de ambos óxidos de grafeno (GO1 y GO2) se observa una mayor intensidad de absorción en GO1.

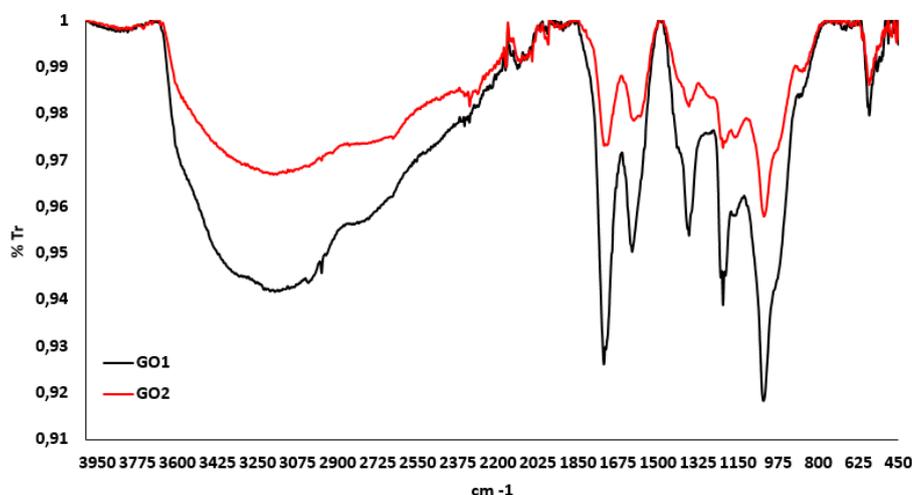


Figura 171. Espectro infrarrojo de GO1 y GO2.

Referencia de la banda	Posición (cm ⁻¹)
O-H	3600-3200
O-H (acetales y COO-H, H ₂ O)	3200-2000
C=O	1720 y 1740
C=C	1615
C-OH	1366
C-O-C (C _{ar} -O-C _{al} o C=C-O-C _{al})	1217
C-O	1040
acetales	990

Tabla 21. Bandas observadas en el espectro IR de GO2.

XPS

La Tabla 22 recoge los picos, su posición e intensidad que presenta el espectro XPS de GO2 (Figura 172a). Al igual que ocurre en GO1, se observan picos de muy baja intensidad (N, Cl y S) que son trazas o restos atómicos de la etapa de oxidación.

Referencia del pico	Posición (eV)	% atómico
C 1s	283	66,6
O 1s	529	29,8
N 1s	397	1,87
Cl 2p	197	0,54
S 2p	167	1,17

Tabla 22. Posiciones y porcentajes atómicos obtenidos del espectro XPS de GO2.

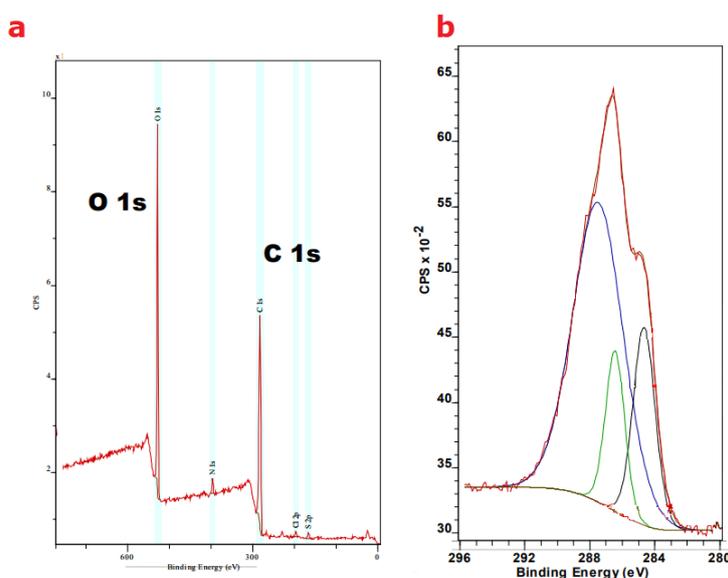


Figura 172. Espectro XPS de GO2: a) general; b) centrado en el pico C1s.

La cantidad de carbono es del 66,6%; y la de oxígeno de 29,8%, ligeramente menor que en el GO1. La deconvolución del pico C1s muestra que la componente mayoritaria es C=O; siendo el 67% del total (287,5eV). Los grupos epoxi o hidroxilo (C-O, en posición 286,4 eV) son el 13,6% y los enlaces carbono-carbono el 19,4% (284,7eV). La cantidad de enlaces dobles C=O es mucho mayor en GO2, respecto del GO1 (~28%).

3.4. **G2**

El material G2 se ha obtenido mediante tratamientos termoquímicos para lograr reducir la cantidad de oxígeno de GO2.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

El difractograma de rayos X del óxido de grafeno reducido G2 presenta un pico en posición $26,26^\circ$ de 2θ , identificado como (002); lo que corresponde con 0,339 nm de d_{002} y 2,1 nm de L_z . En la posición $54,21^\circ$ de 2θ aparece el pico (004) de intensidad mucho menor. Encontrar este pico de difracción es usual cuando se trabaja con láminas de tamaño lateral grande. La Figura 174 muestra los difractogramas de GO2 y G2, observando que los tratamientos reductores aplicados sobre el óxido de grafeno han logrado eliminar el pico (100).

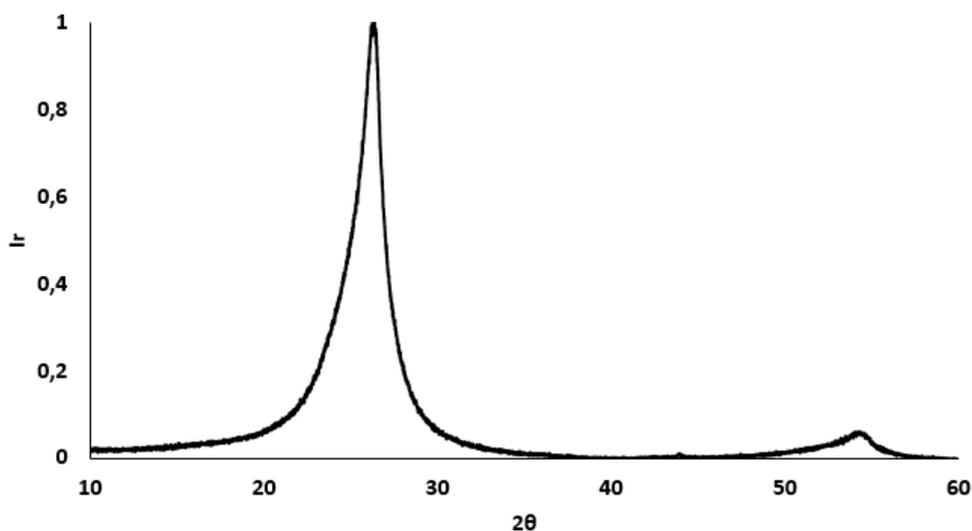


Figura 173. Difractograma de rayos X de G2.

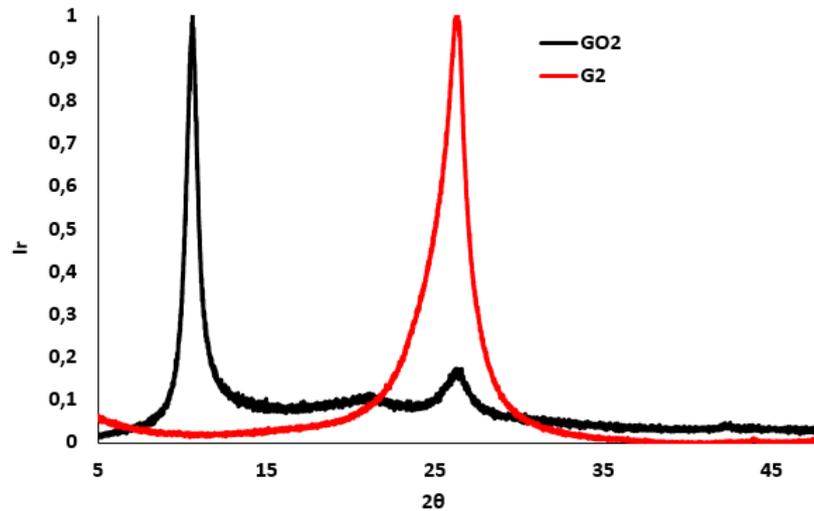


Figura 174. Difractograma de rayos X de GO2 y G2.

Microscopía electrónica

Las micrografías de SEM (Figura 177) permiten observar un tamaño lateral muy elevado, superior a las 50 μm ; por lo que el G2 es un material con muy alta relación de aspecto; ya que mediante las imágenes de TEM, se (Figura 176) se observa un espesor muy bajo; probablemente inferior a 1 nm.

La lámina observada en la Figura 175 presenta plegamientos en los bordes y arrugas; debidas al bajo espesor y elevado tamaño lateral y a los defectos producidos durante los procesos de oxidación y reducción, que inducen el enrollamiento en los bordes.

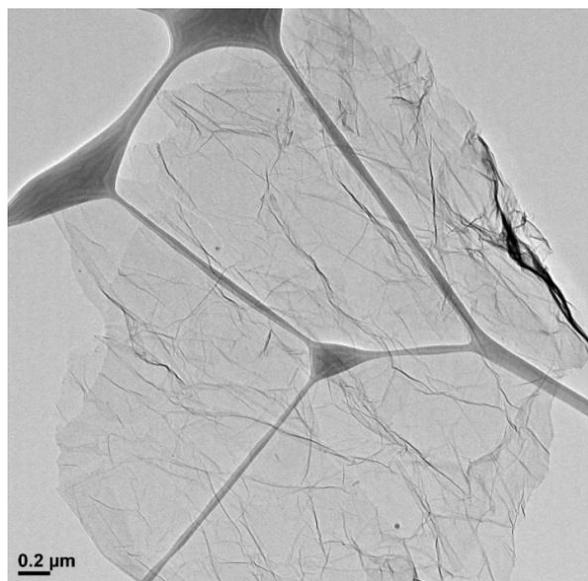


Figura 175. Micrografía de TEM de G2.

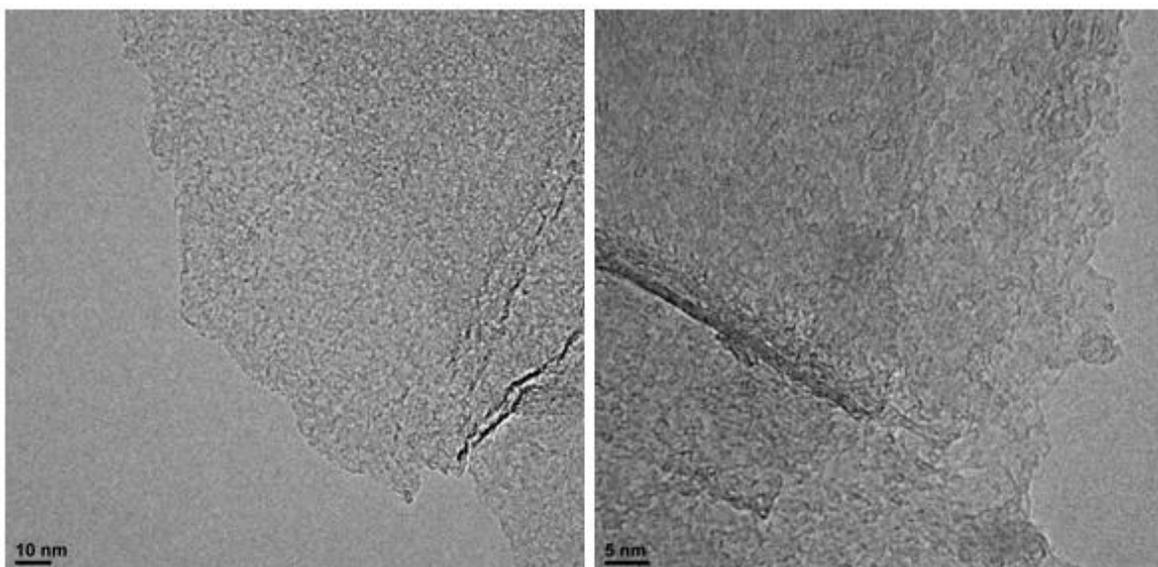


Figura 176. Micrografías de TEM de G2.

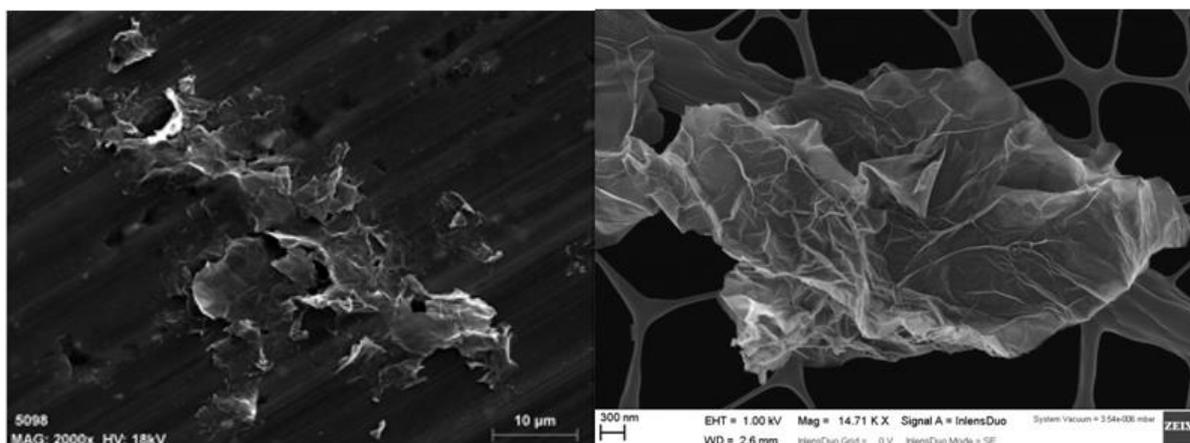


Figura 177. Micrografías de SEM y FESEM de G2.

Difracción láser (PSA)

En la Figura 178 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de G2.

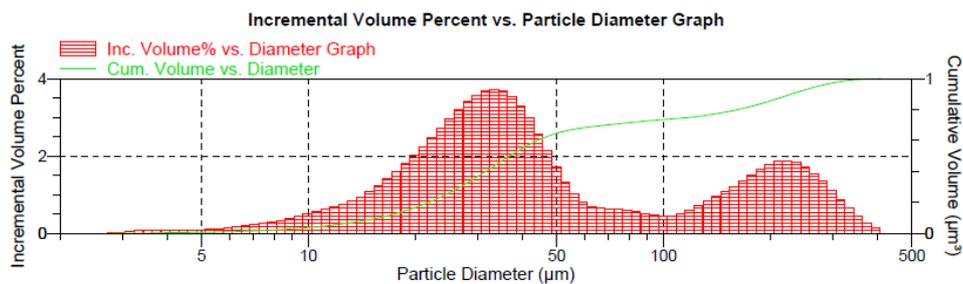


Figura 178. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G2.

Los parámetros obtenidos son 16 μm en el caso de D_{10} ; 39 μm para D_{50} y 229 μm para D_{90} . Los dos primeros son casi idénticos a los obtenidos para el óxido de grafeno reducido G1; sin embargo, el valor de D_{90} es superior.

En las micrografías de SEM se han observado partículas de 50 μm de tamaño, e incluso algunas más grandes.

Raman

El espectro Raman que se muestra en la Figura 179, permite observar las bandas D y Gapp, de elevada intensidad; las bandas D+D'' y 2D' de muy baja intensidad; la banda DD' de intensidad media, y una banda 2D que comienza a crecer. Este espectro es típico de rGOx con elevado grado de reducción.

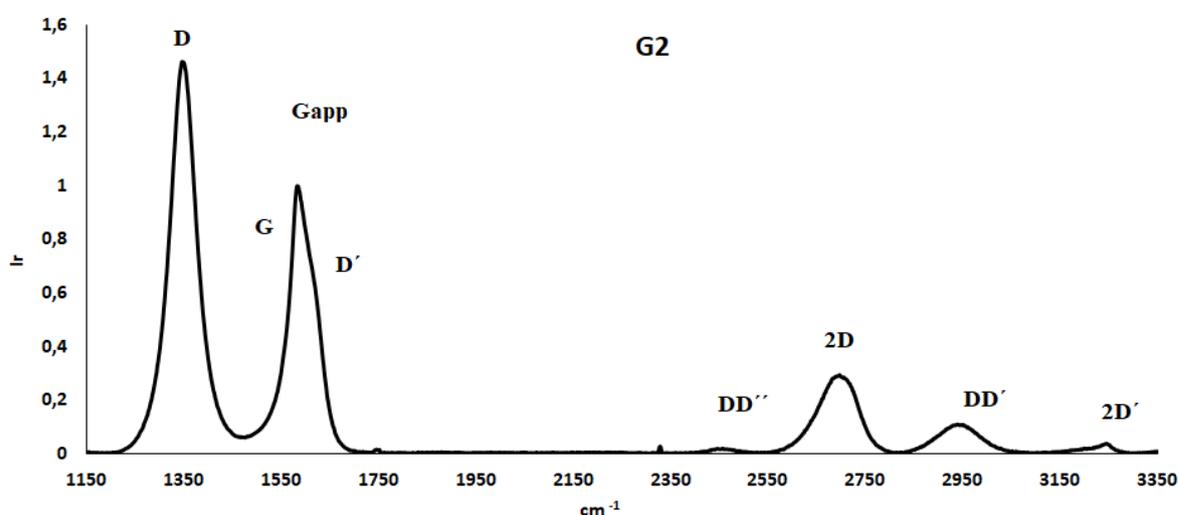


Figura 179. Espectro Raman de G2.

En las Tabla 23 y Tabla 24 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

La banda intensa D, que corresponde con un alto contenido de defectos (relación $I_D/I_{Gapp}=1,47$), presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) o Γ_D igual a 65 cm^{-1} , muy inferior a los resultados encontrados en los óxidos de grafeno y óxidos de grafeno reducidos que presentan un porcentaje de C-sp² menor del 80%; al igual que ocurre en G1. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas, que se observan en la lámina.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1349	65	8008
G_{app}	1583	64	5457
G	1581	40	4226
D'	1615	51	2833
DD''	2447	95	-
2D	2694	93	1596
2D₁	2665	67	730
2D₂	2709	67	1239
S (DD')	2943	98	579
2D'	3245	-	195
D' inf	1622	-	-
D' inf - G_{app}	39	-	-

Tabla 23. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G2.

Relaciones Raman G2	
I_D/I_{G_{app}}	1,47
I_D/I_G	1,89
I_{2D}/I_G	0,38
I_{D'}/I_G	0,67

Tabla 24. Relaciones entre intensidades de las bandas de G2.

La banda G_{app}, (Figura 180) también es muy intensa y presenta notable asimetría, pudiendo incluir los picos G y D', presentando el pico G mayor intensidad que el D'. A partir de la banda 2D' se ha calculado D' inf (1622 cm⁻¹) por lo que la relación D' inf - G_{app} = 39 cm⁻¹, estando de acuerdo con un elevado grado de reducción y una alta proporción C/O; aunque esta relación está por encima de lo esperado por la ecuación de King.

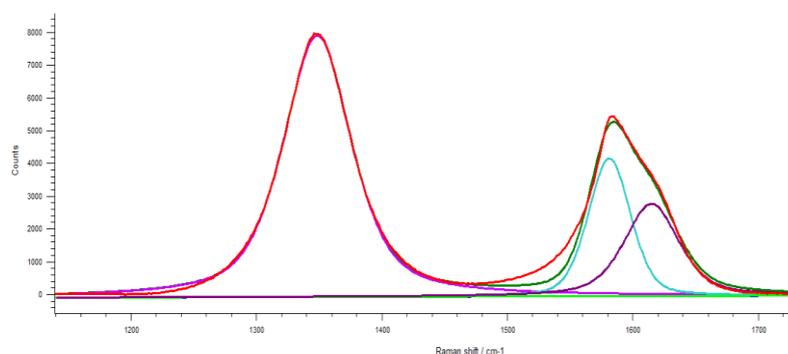


Figura 180. Espectro Raman de G2, centrado en las bandas D y G, deconvolucionadas en sus componentes.

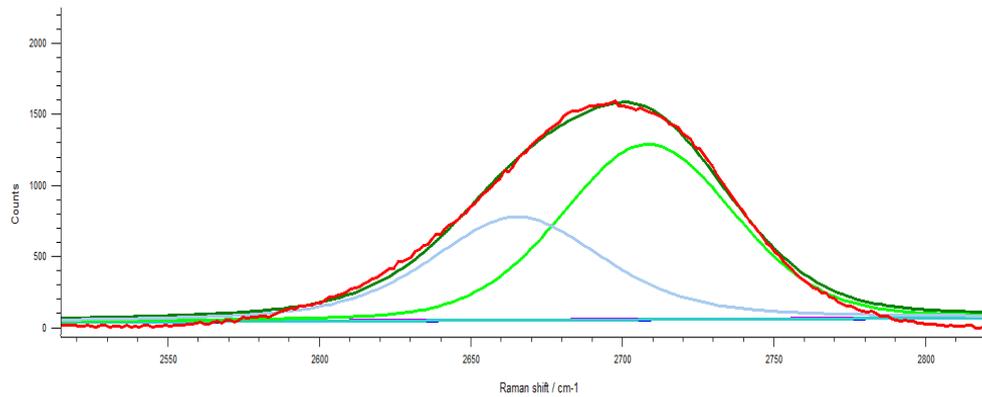


Figura 181. Espectro Raman de G2, centrado en la banda 2D, deconvolucionada.

La banda 2D crece notablemente si se compara con la banda 2D en el óxido de grafeno de partida (GO2). El máximo de la misma se encuentra en posición 2694 cm^{-1} , siendo esta posición ligeramente mayor a la observada en G1. También esta banda presenta un notable desplazamiento desde el máximo de la posición en el grafito ($2715\text{-}2720\text{ cm}^{-1}$) de partida. Además, es notable la simetría de dicha banda; habiendo perdido la asimetría correspondiente al grafito de partida, ver Figura 182.

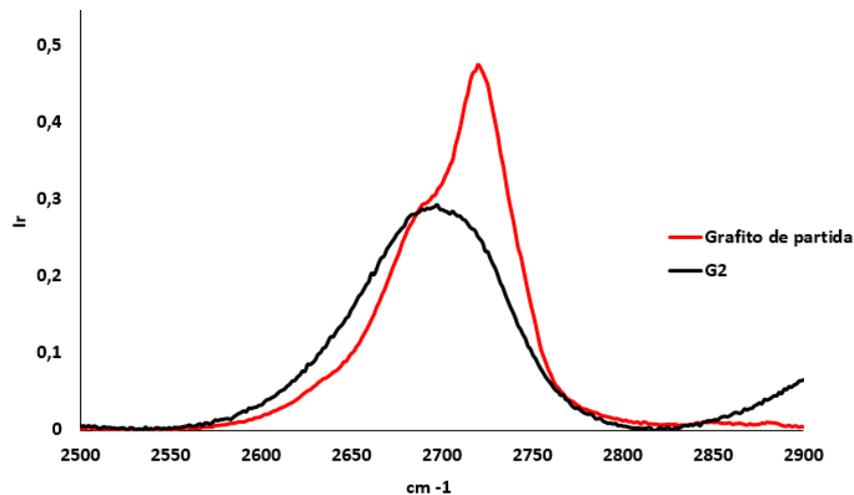


Figura 182. Espectros Raman del grafito de partida y el óxido de grafeno reducido G2, centrados en la región de la banda 2D.

El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Cançado nos da un valor de $L_D = 9,9\text{ nm}$ si lo calculamos en función de I_D/I_{Gap} y de $8,7\text{ nm}$ si se calcula a partir de I_D/I_G . El límite de aplicación de la misma es $L_D \geq 10\text{ nm}$.

Por otro lado, en nuestro caso tendríamos un rGO que ha recuperado el Stage 1. El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 10,1 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa incluso al acumular durante 14,5 horas.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (20%O₂:80%N₂) muestra la total combustión de la muestra. El rGO presenta una elevada estabilidad térmica, como se observa en la Figura 183.

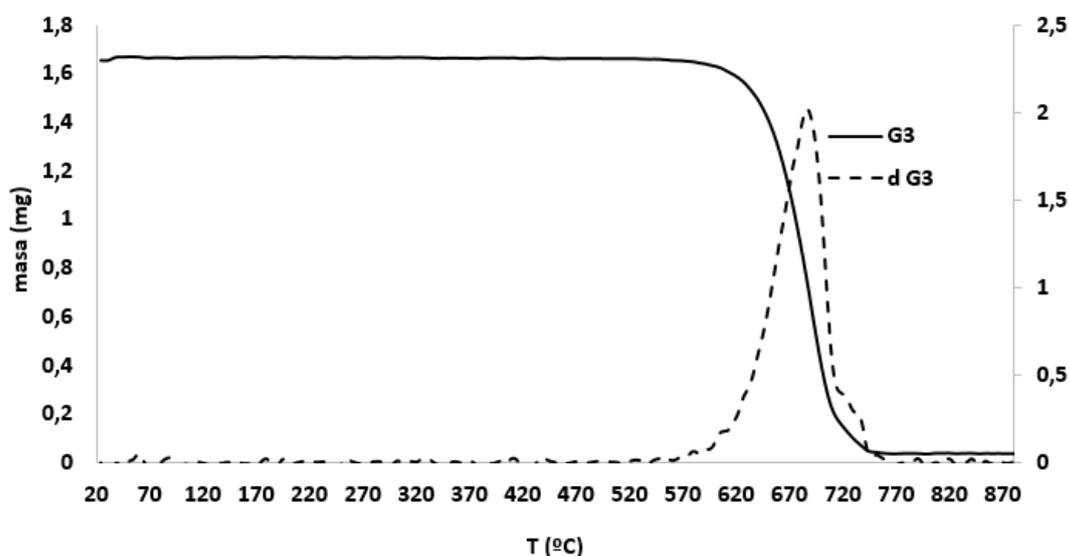


Figura 183. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G2.

Las reacciones tienen lugar en un rango de temperaturas elevado; entre 570 y 770°C; observando un pico de mayor intensidad en la primera derivada a la temperatura de 670°C, debidos a grupos en forma de cetona o éster; y un hombro a mayor temperatura (720°C) que se relaciona con la pérdida de masa en forma de grupo epoxi.

En comparación con el otro óxido de grafeno reducido (G1) que se ha empleado, las temperaturas de combustión de G2 son ligeramente superiores; 685°C frente a 640°C de G1. Teniendo en cuenta que ambos tienen un contenido en oxígeno y un grado de exfoliación similares, la diferencia puede deberse al tamaño lateral de las láminas,³⁰⁷ que es inferior en G1 (20-40 μm) respecto a G2 (50-70 μm).

Isoterma de adsorción BET

El área específica calculada para G2 es de 441 m²/g. Teniendo en cuenta el valor teórico de área superficial para una monocapa de grafeno, se puede calcular que el material G2 presenta una media de 6 láminas ($N_G = \frac{2630}{441} = 6$),²⁹⁹ igual que el valor obtenido mediante DRX. Como se ha comentado anteriormente en el caso de G1, debe tenerse en cuenta la pérdida de adsorción de gas debida a cualquier contacto entre láminas de los rGO.

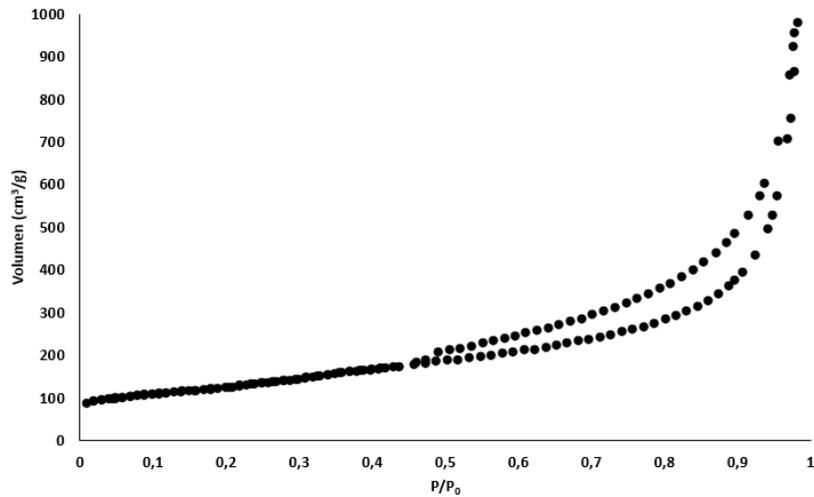


Figura 184. Isoterma BET de G2.

FT-IR

El espectro de infrarrojo de G2 muestra bandas de vibración de muy baja intensidad en las posiciones:

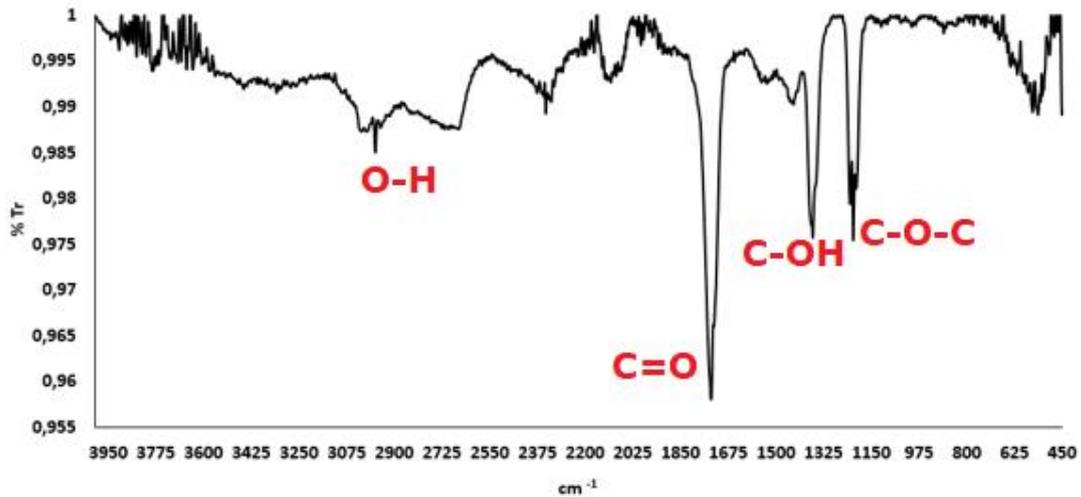


Figura 185. Espectro infrarrojo de G2.

Entre 3000 y 2970 cm^{-1} aparece una banda atribuida a la vibración de los enlaces O-H. La extensión de esta banda llega hasta 2663 cm^{-1} , posiblemente debido a enólicos y COO-H, apareciendo bandas en las posiciones 2345 y 2326 cm^{-1} .

En 1730-1738 cm^{-1} se encuentra la banda de mayor intensidad, debida a la vibración C=O. Entre 1438 y 1554 cm^{-1} hay dos bandas que pueden asignarse a la vibración de los dobles enlaces del esqueleto carbonoso C=C. La vibración de los enlaces C-OH origina una banda en posición 1366 cm^{-1} y en 1217 cm^{-1} se aprecia un triplete debido a enlaces C-O-C. Finalmente, se observa una adsorción en forma de banda muy ancha entre 440 y 660 cm^{-1} .

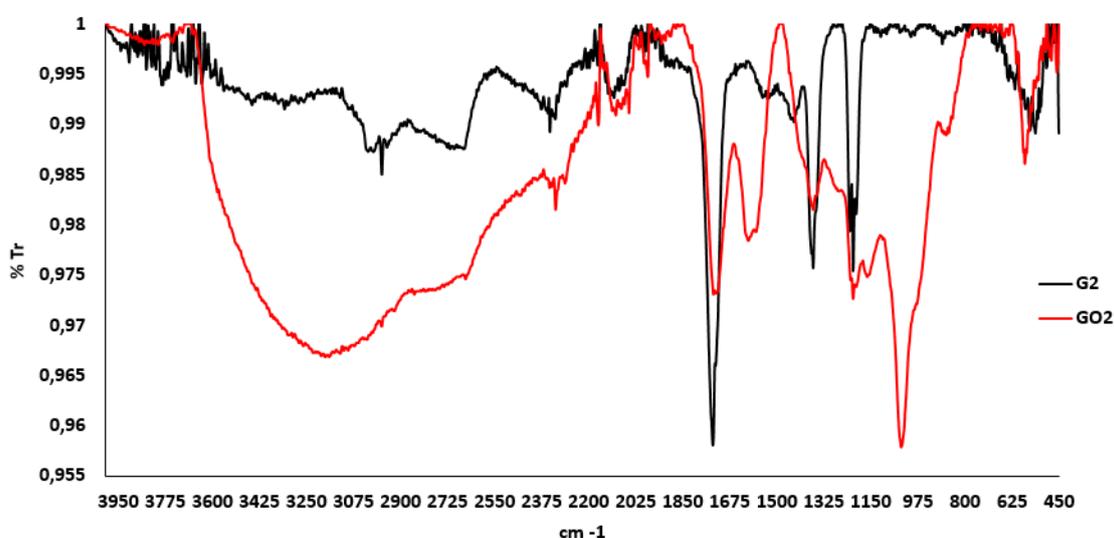


Figura 186. Espectros FTIR de GO2 y G2.

Pese a la existencia de las citadas bandas, la comparación con el GO2 (material de partida para G2) muestra la disminución muy significativa de las bandas entre 3000 y 2000 cm^{-1} correspondientes principalmente a los grupos hidroxilo. La banda asociada a enlaces acetales también ha desaparecido, como se observa en la Figura 186.

XPS

En la Figura 187 se observa el espectro general y los picos C1s y O1s obtenidos del análisis XPS. Además del C y O, solo se detecta la presencia de S ($\sim 1\%$). La cantidad de oxígeno es del 1,4% y la del carbono de 97,5%.

Destaca la contribución $\pi-\pi^*$, cercana al 13%; el contenido de C-sp² es de 82%. La deconvolución de pico O1s muestra la existencia de grupos C=O (76,4%) y C-O (23,6%). En el GO2 de partida también es mayor la contribución de enlaces carbono-oxígeno dobles.

Los resultados obtenidos mediante XPS apoyan el análisis Raman; ya que se ha determinado para G2 que el contenido en C-sp² es de ~82% (coincidente con que el FWHM de la banda D (Γ_D) sea de 39 cm⁻¹).

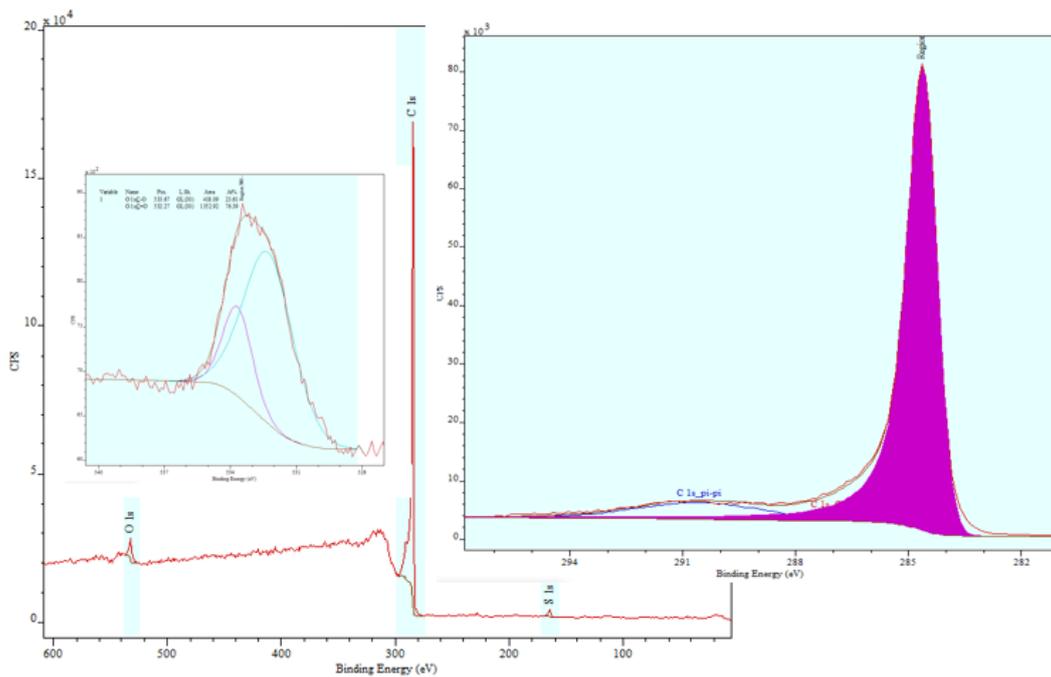


Figura 187. Espectro de G2 obtenido mediante análisis XPS.

Teniendo en cuenta el elevado valor de área superficial y las imágenes de microscopía (Figura 176), se puede clasificar al G2 como un óxido de grafeno reducido de bajo espesor (*fewlayers*); con un contenido en oxígeno menor al 2% y un tamaño lateral medio de 50-70 μm . Su relación de aspecto es muy elevada (~50.000) hecho que se debe tener en cuenta cuando se trabaja con él.

3.5. G3

Para la preparación de este material se ha empleado el óxido de grafeno GO1; al cual se ha sido sometido a un proceso de funcionalización en vía húmeda, empleando (3-aminopropil)tri-etoxisilano (APTES) como grupo funcional.

Este silano se hidroliza en medio acuoso y puede tener lugar la formación de un enlace entre esta molécula y las posiciones oxígeno que se encuentran en la estructura carbonosa.

El proceso de funcionalización consiste en la suspensión del GO1; al cual se había sometido a una primera etapa de reducción, por lo que podríamos denominarlo prGO1. Se suspenden 10 g en 500 mL de una mezcla etanol:agua 30:70v. Tras una hora de agitación mecánica mediante agitador magnético se añade HCl concentrado hasta que el pH de la suspensión queda entre 3 y 3,5. Son necesarios 3 mL de HCl. Se añade 5 mL de APTES y se deja reaccionar a 60°C durante la noche (~24h). Se filtra a vacío y el sólido recogido se lava con agua y etanol para eliminar el exceso de silano que no haya reaccionado. Se mantiene a 80°C durante 24 horas para lograr un sólido seco que poder caracterizar. Esta reacción puede resumirse en la Figura 188:

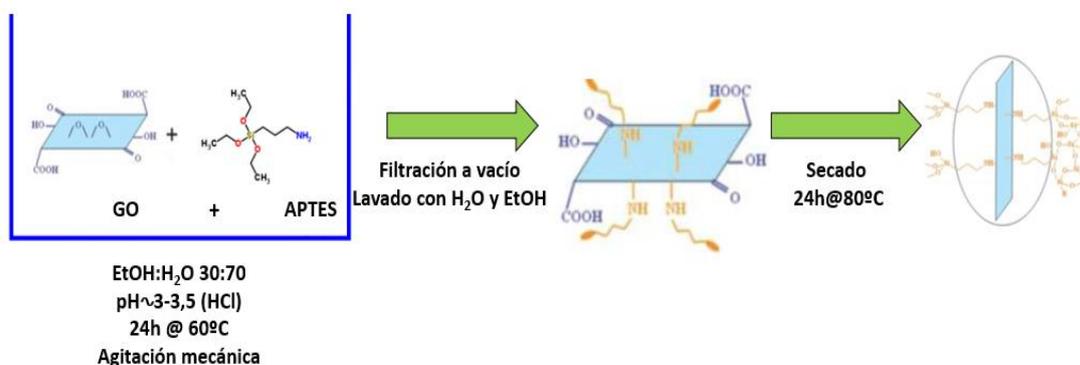


Figura 188. Procedimiento experimental para la funcionalización de G3.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

Se observa en la Figura 189 que el material G3 presenta un pico de difracción (002) más estrecho y definido que el que se observa en G1; por lo que el grado de exfoliación de G3 es menor. Esto puede deberse a que el óxido de grafeno se ha reducido, como se deduce de la desaparición del pico (100); pero el proceso de exfoliación mediante US en una disolución de carácter

reductor no se ha producido en este caso; ya que se ha empleado el material de una etapa intermedia para la funcionalización con silano.

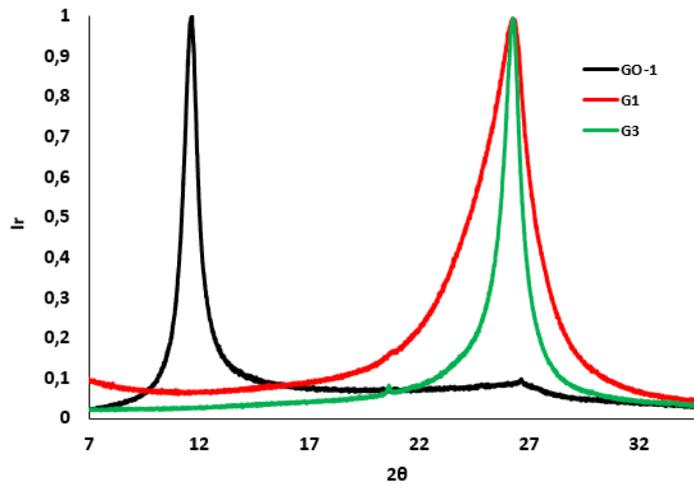


Figura 189. Difractogramas de RX en polvo de G3 (verde) en comparación con GO1 (negro) y G1 (rojo).

El pico de difracción (002) se encuentra en $26,45^\circ$ de 2θ , lo que se traduce aplicando la ley de Bragg, en una distancia de 0,336 nm y L_z de 4,2 nm.

Microscopía electrónica

La Figura 190 corresponde a micrografías obtenidas mediante SEM (a) y FESEM (b) de G3; observando varias láminas de grafeno de tamaño superior a $20 \mu\text{m}$ en la Figura 190a.

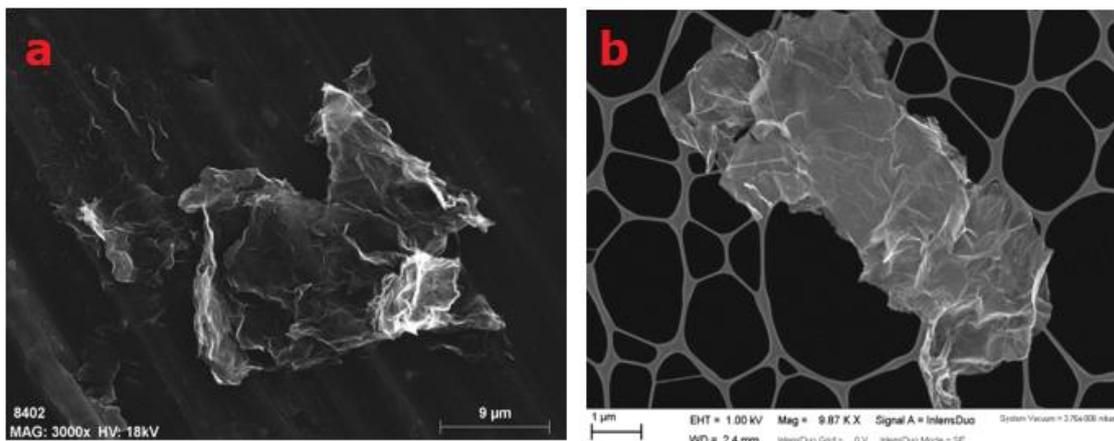


Figura 190. Micrografías de SEM y FESEM del material G3.

En la Figura 190b se aprecia que existen varias capas; el espesor es algo superior al observado en el caso de G1 (Figura 149); debido a que G3 no ha

sufrido el proceso de exfoliación completo, si no que ha sido sometido a la funcionalización con silano APTES.

Raman

El espectro Raman que se muestra en la Figura 191 permite observar las bandas D y Gapp, de elevada intensidad; y las bandas DD'' y 2D de baja intensidad; sin embargo las bandas DD' y 2D' no aparecen, probablemente debido al alto número de defectos provenientes de la funcionalización. Este espectro es típico de rGO.

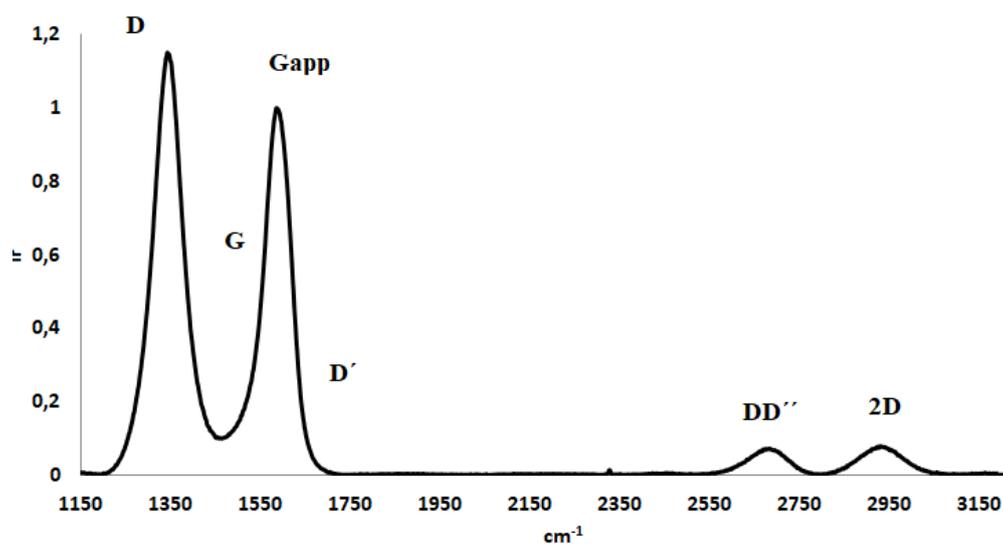


Figura 191. Espectro Raman de G3.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1345	78	11495
G_{app}	1588	70	9816
G	1580	59	8105
D'	1609	44	4122
DD''	-	-	-
2D	2680	103	658
2D₁	2652	72	407
2D₂	2697	66	473
S (DD')	2935	115	764
2D'	-	-	-
D' inf	-	-	-
D' inf - G_{app}	-	-	-

Tabla 25. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G3.

Relaciones Raman G3	
$I_D/I_{G_{app}}$	1,17
I_D/I_G	1,42
I_{2D}/I_G	0,08
$I_{D'}/I_G$	0,51

Tabla 26. Relaciones entre intensidades de las bandas de G3.

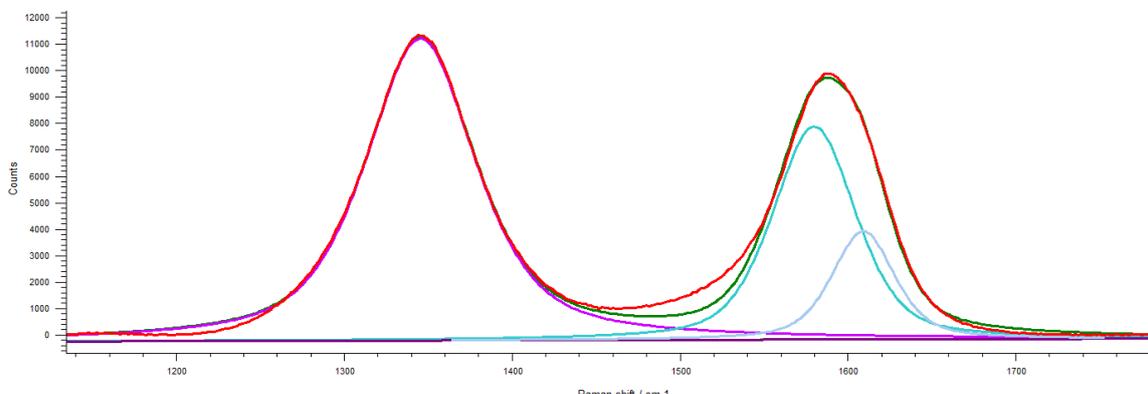


Figura 192. Espectro Raman de G3, centrado en las regiones de las bandas D, G y G'.

En la Tabla 25 y Tabla 26 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas. La banda intensa D, que corresponde con un alto contenido de defectos (relación $I_D/I_{G_{app}}=1,17$), presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) Γ_D de 78 cm^{-1} , inferior a las encontrados en los óxidos de grafeno y superior a los óxidos de grafeno reducidos G1 y G2; lo que hace pensar que presentará un porcentaje de C-sp² menor que estos últimos. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas, y probablemente L_D sea pequeña (Stage 2).

El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Cançado nos da un valor de $L_D = 11,3 \pm 0,15 \text{ nm}$ si lo calculamos en función de $I_D/I_{G_{app}}$ y $10,2 \pm 0,14 \text{ nm}$ si se calcula a partir de I_D/I_G . Estos valores son similares a los encontrados para G1 y G2; sin embargo, estos valores no estarán muy de acuerdo con el resto de las bandas observadas y la comparación con G1 y G2, por lo que es muy probable que sigamos en Stage 2 y no pueda ser empleada la ecuación de Cançado por este motivo. La representación $I_D/I_{G_{app}}$ frente a Γ_D muestra una posición intermedia entre stage 1 y 2 (Figura 193). Como puede verse se desvía de otros rGO que estarían en Stage 1.

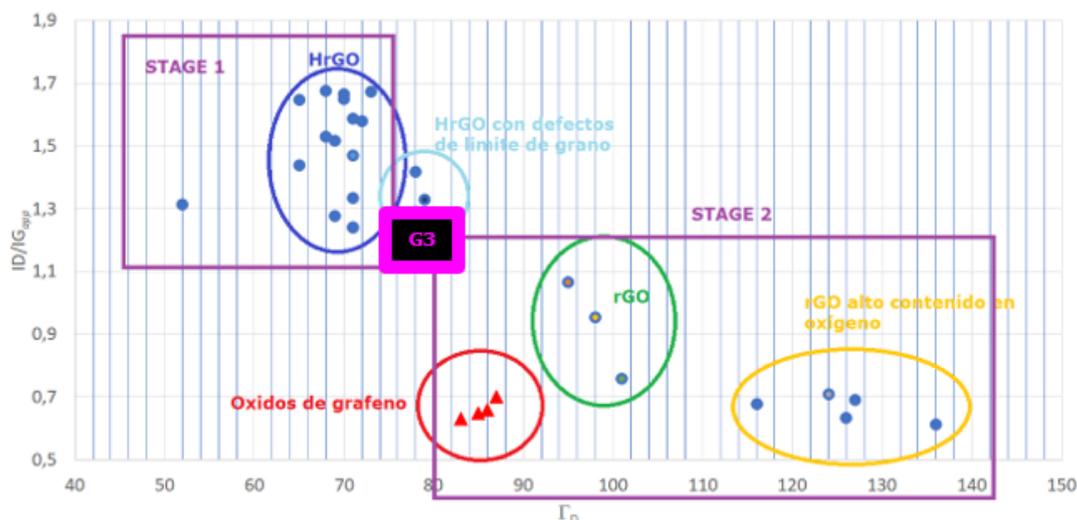


Figura 193. Representación gráfica de la relación $I_D/I_{G_{app}}$ frente a Γ_D para diferentes tipos de materiales grafénicos, mostrando la posición de G3.

El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 13,6 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa.

La banda G_{app} (Figura 191) también es muy intensa y presenta mayor simetría que las observadas para los rGOs (G1 y G2), pudiendo calcularse los picos G y D'; presentando el pico G mayor intensidad que el D' (Figura 192). Al no apreciarse la banda 2D' no ha sido posible calcular D'_{inf} .

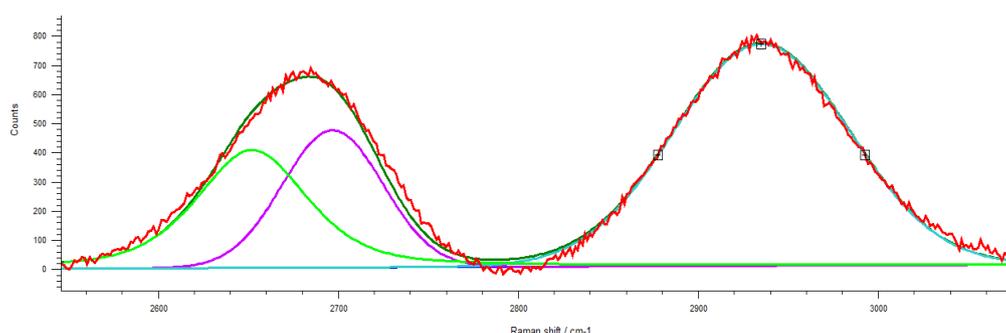


Figura 194. Espectro Raman de G3, centrado en las regiones de las bandas 2D, y S.

La banda 2D crece ligeramente si se compara con la banda 2D en el óxido de grafeno GO1; pero es menor que la observada para G1. El máximo de la misma se encuentra en posición 2680 cm^{-1} , siendo esta posición intermedia entre la observada en GO1 y G1.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de G3 muestra la total combustión del material, debido a la atmósfera oxidante (20%O₂). Las reacciones ocurren en un rango de temperatura de entre 520 y 720°C, apareciendo una sola banda, la cual presenta el máximo en 610°C. Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de combustión disminuye debido a la cantidad de defectos de las láminas (de acuerdo con el espectro Raman, ver Figura 191).

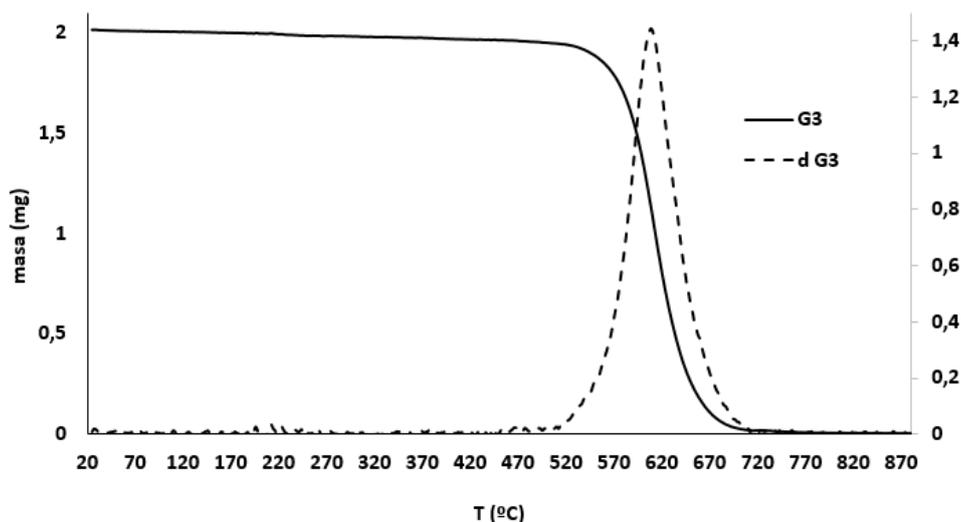


Figura 195. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G3.

En comparación con el óxido de grafeno reducido G1, de similar tamaño lateral, ya ambos provienen del mismo óxido de grafeno (GO) la temperatura de combustión es menor en este caso (640°C de G1 frente a 610°C de G3). Esta diferencia puede atribuirse al contenido de defectos, y al menor grado de reducción, ya que las dimensiones de las láminas son similares.

Isoterma de adsorción BET

El análisis BET da como resultado un área superficial específica de 145 m²/g; lo que supone que estaría compuesto por una media de 18 láminas (6 nm), de acuerdo con el valor teórico²⁹⁹ ($N_G = \frac{2630}{145} = 18$); mientras que por DRX se estiman 12 capas. El valor de espesor es mayor al obtenido en los análisis de G1 y G2.

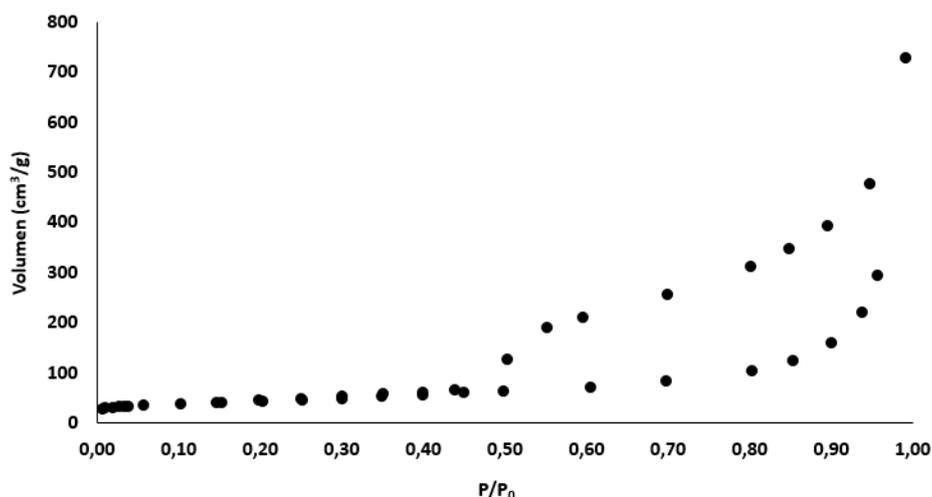


Figura 196. Isotherma BET de G3.

El principal motivo de esta disminución puede deberse al apilamiento durante el proceso de secado del material tras su funcionalización; durante el cual se produce una disminución del espacio por el que puede difundir el gas. Ocurre algo similar cuando se seca el GO, al eliminar las moléculas de agua entre las capas, lo que propicia su aglomeración.

FT-IR

Se observa en la Figura 197 el espectro IR normalizado de los materiales GO1, prGO1 y G3. En la región entre 620 y 1300 cm^{-1} aparecen dos bandas anchas, que envuelven varias componentes. Según está descrito, éstas pueden asignarse a la vibración de enlaces Si-O-Si, Si-O-C y también Si-C.

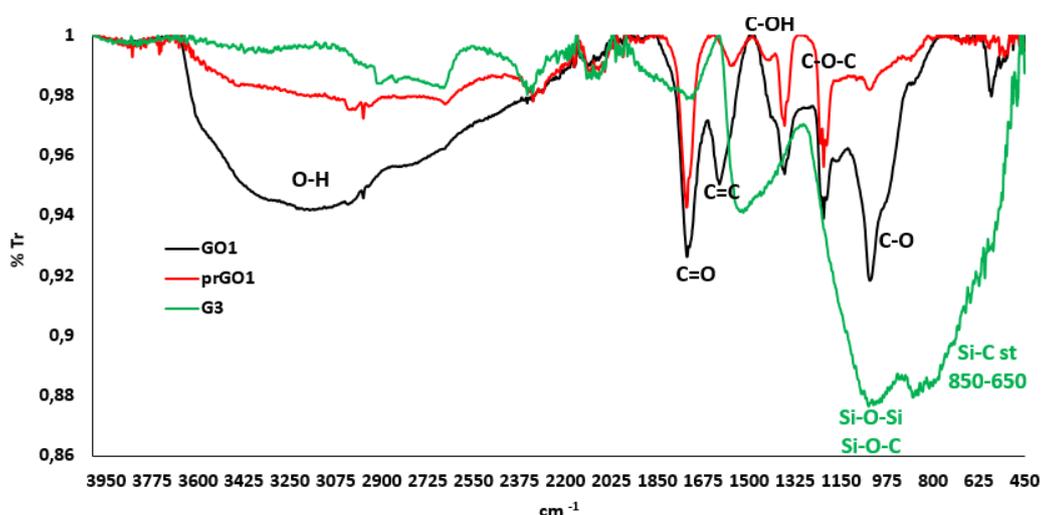


Figura 197. Espectro infrarrojo de G3 (verde) comparado con el material de partida empleado para su preparación (prGO1, en rojo) y el GO1 (negro).

No se observan bandas en la región entre 3000 y 3500 cm^{-1} ; asociadas a enlaces O-H y N-H. Esto puede indicar que la reacción de funcionalización ha tenido lugar mediante los grupos amina del silano en vez de a través del silano.

XPS

En la Figura 198 se observan los picos C1s y O1s obtenidos del análisis XPS de G3. No se obtienen picos correspondientes al átomo de nitrógeno, pero sí que se observa un pico correspondiente al Si, en posición ~ 103 eV, con 0,4% atómico. El porcentaje de C se ha determinado en 92,2% y el de O en 6,8%; significativamente superior al del G1 e inferior al del GO1; ya que como se ha comentado, el material de partida para la reacción de funcionalización es el de una etapa intermedia entre ambos.

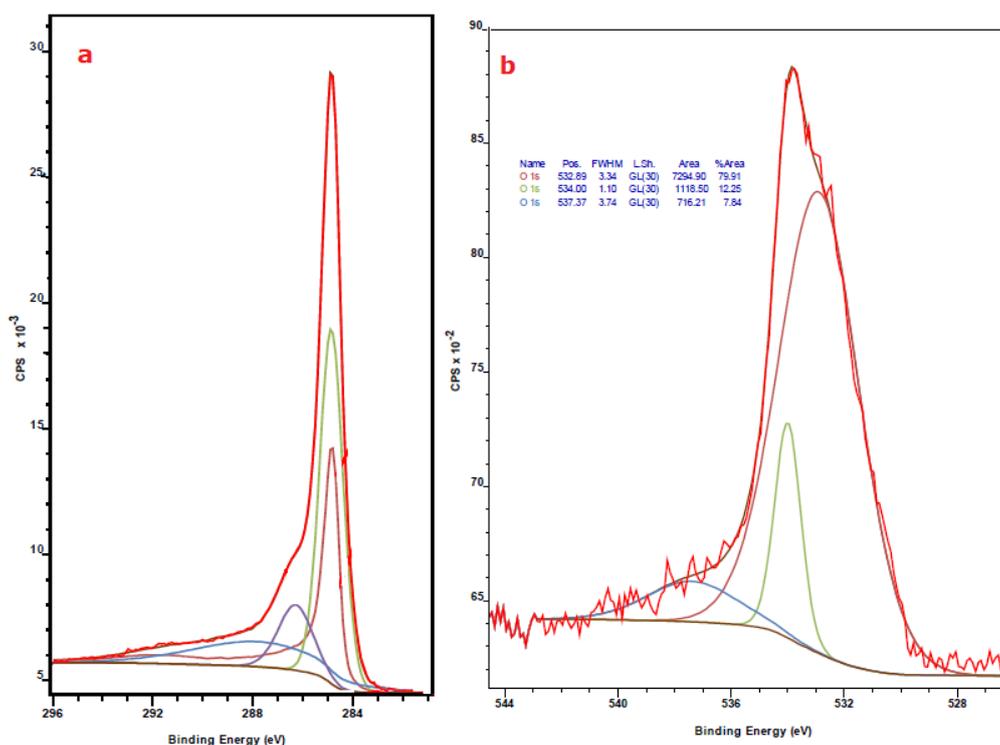


Figura 198. Espectro XPS de G3; a) pico C1s y b) pico O1s

La deconvolución del pico C1s muestra las contribuciones de enlaces C=O, en posición 287,7 eV (16,5%), C-O y/o C-N en posición 286,3 eV (11,5%); restando un 71% asociado a enlaces carbono-carbono simples y dobles.

En el pico O1s aparecen tres componentes con las siguientes energías de enlace: 532,9 eV (79,9% atómico, atribuible a enlaces C=O, y también a O-

Si-C, ya que la bibliografía sitúa estos enlaces en posición 532,8 eV), 534 eV (12,3% y asociada a C-O y/o O-Si) y 537,4 eV (7,8% y que puede estar causada por grupos COO).

Además de los resultados obtenidos de XPS, la existencia de vibración Si-O-C se ha observado también mediante el espectro de IR.

Los resultados obtenidos mediante XPS apoyan el análisis Raman; ya que se ha determinado para G3 que el contenido en C-sp² es de ~30% (de acuerdo con que el FWHM de la banda D (Γ_D) sea de 78 cm⁻¹).

Teniendo en los resultados de las diferentes técnicas, puede clasificarse a G3 como un material funcionalizado, que contiene enlaces covalentes con átomos de Si. Su contenido en oxígeno es medio-alto (~7%) y su relación de aspecto (30 μ m y 4 nm) es algo inferior a ~10.000.

3.6. G4

El G4 se obtiene mediante un proceso que produce una rápida expansión térmica de un GIC de intercalación en STAGE 1 en un horno tubular en atmósfera inerte. El resultado es un sólido de apariencia *acordeón* o *gusano* (Figura 200), que se somete a molienda para su deslaminación. El proceso es similar al publicado por Fina y Gómez³¹⁷, aunque se ha modificado el contenido de oxígeno mediante procesos de reducción.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

Se observan en el difractograma los picos correspondiente al plano de difracción (002) en posición 26,53° de 2 θ . La distancia interplanar estimada mediante la ley de difracción de Bragg (d_{002}) es de 0,336 nm y el tamaño en el eje Z (L_z) de 7,1 nm. Se observa también el pico (004) en posición 54,65°; de intensidad mucho menor que el (002); pero sensiblemente más intenso que los observados en los difractogramas de rGOs.

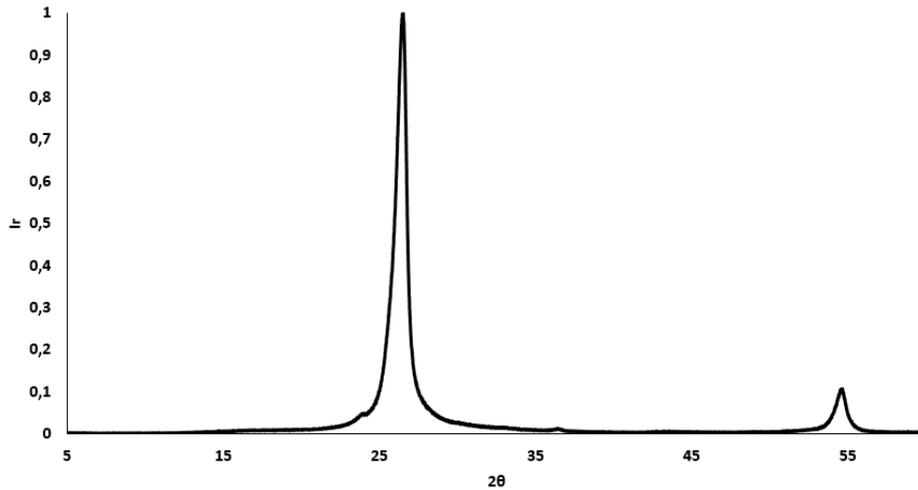


Figura 199. Difractograma de rayos X en polvo de G4.

Microscopía electrónica

Las micrografías del G4 (Figura 200) muestran un material de tamaño lateral muy grande; entre 60 y 80 μm ; medidas que están algo por debajo de los resultados obtenidos mediante difracción láser. Muestran una morfología plana una vez que se encuentra en dispersión en un medio o tras la etapa de molienda. Inicialmente, el material tiene aspecto de compuesto intercalado (GICs) debido al método de producción.

En las imágenes de TEM (Figura 201) aparecen nanoláminas con un espesor inferior a 5 nm; de entre 4 y hasta 8 capas, lo cual supondría un espesor de entre 2 y 3 nm.

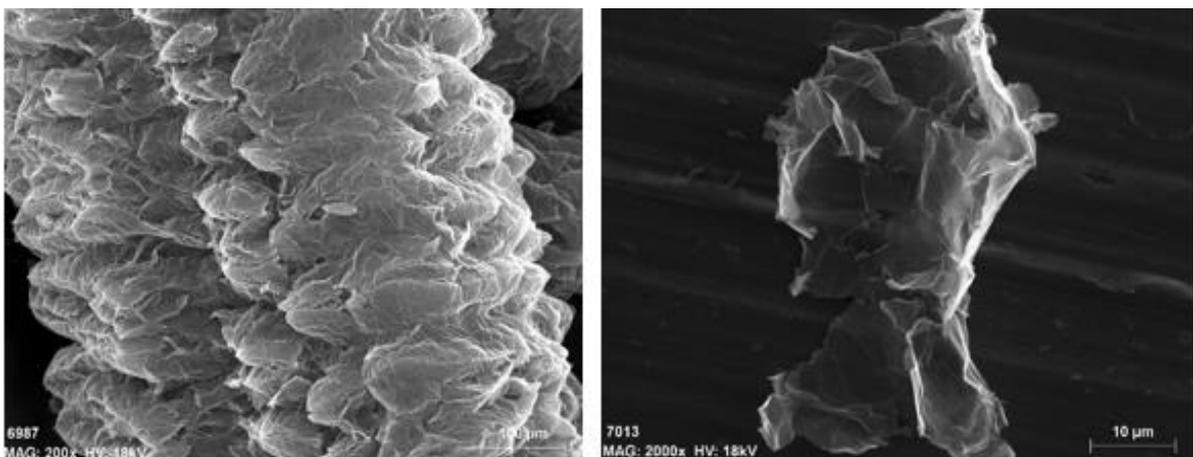


Figura 200. Micrografías de SEM de G4.

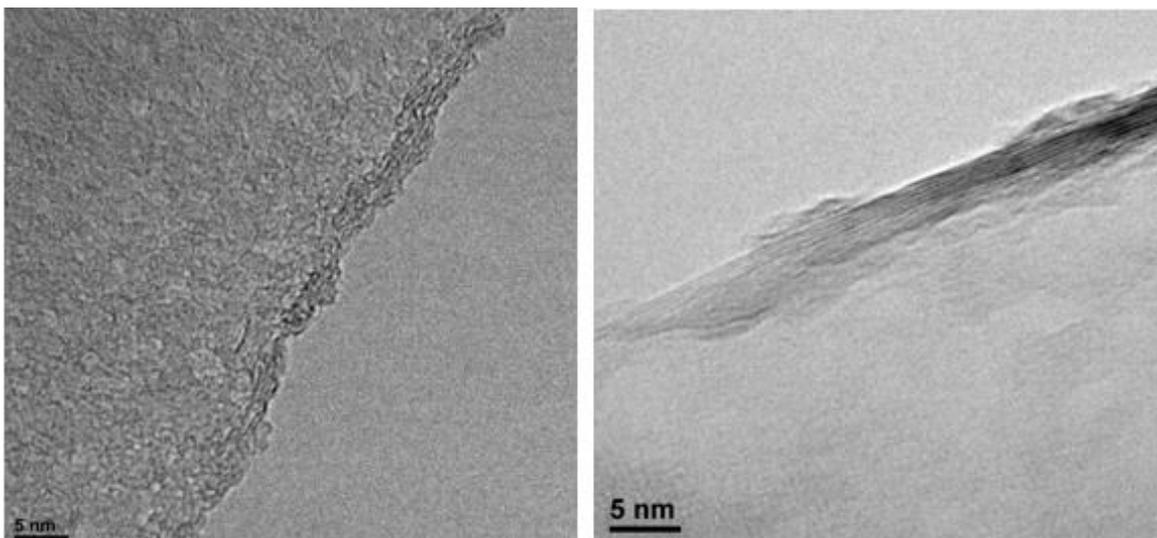


Figura 201. Micrografías de TEM de G4.

Difracción Láser (PSA)

La Figura 202 muestra la distribución del tamaño de partícula obtenido por difracción láser para G4.

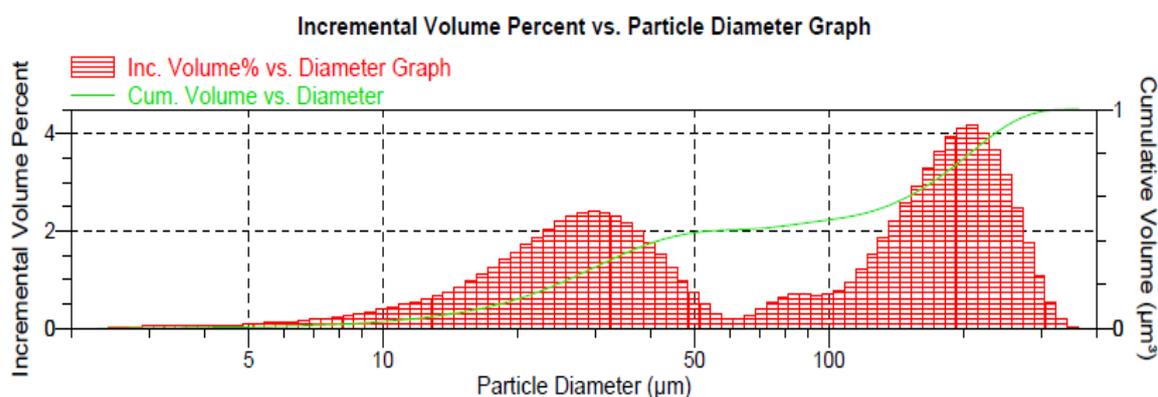


Figura 202. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G4.

Los valores obtenidos del análisis son 17 μm para D10; 104 μm de D50 y 240 μm de D90. Estas medidas son superiores a los tamaños observados en las imágenes de SEM. Cabe destacar que este tamaño de partícula puede sobrepasar el límite de aplicación de esta técnica, de acuerdo a la teoría de Mie (fijado en $\sim 50 \mu\text{m}$).²⁸⁰ Sin embargo, ambas metodologías señalan a G4 como un material de elevadas dimensiones (el mayor de los empleados en este trabajo).

Raman

El espectro Raman de G4 que se muestra en la Figura 203, permite observar la banda G de elevada intensidad con un hombro correspondiente a D'. En este caso la banda D muestra una intensidad moderada, al contrario que ocurría con los GO y rGO. Las bandas DD'', 2D' y la DD' son de pequeña intensidad, aunque se aprecian claramente en el espectro. La banda 2D es intensa. En la Tabla 27 y Tabla 28 aparecen las posiciones, FWHM, la intensidad y relación de intensidades de las bandas.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1351	60	1125
G	1581	23	5550
D'	1614	34	650
DD''	2449	62	160
2D	2716	77	2025
2D₁	2690	68	1401
2D₂	2722	48	1172
S (DD')	2950	70	115
2D'	3245	21	290
D' inf	1622	-	-
D' inf - G_{app}	41	-	-

Tabla 27. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G4.

Relaciones Raman G4	
I_D/I_G	0,2
I_{2D}/I_G	0,36
I_{D'}/I_G	0,12

Tabla 28. Relaciones entre intensidades de las bandas de G4.

La banda D, de moderada intensidad, corresponde con un contenido de defectos bajo, y muy inferior a todos los materiales gráfenicos comentados anteriormente (relación $I_D/I_G = 0,2$). Esta banda, presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) igual a 60 cm⁻¹; similar a la encontrada para materiales gráfenicos con muy bajo contenido en C-sp³. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas, que se observan en la lámina. El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Caňado nos da un valor de $L_D = 27,2 \pm 0,4$ nm muy superior al encontrado para los rGO, a pesar de su elevada reducción y corresponde claramente al Stage 1.

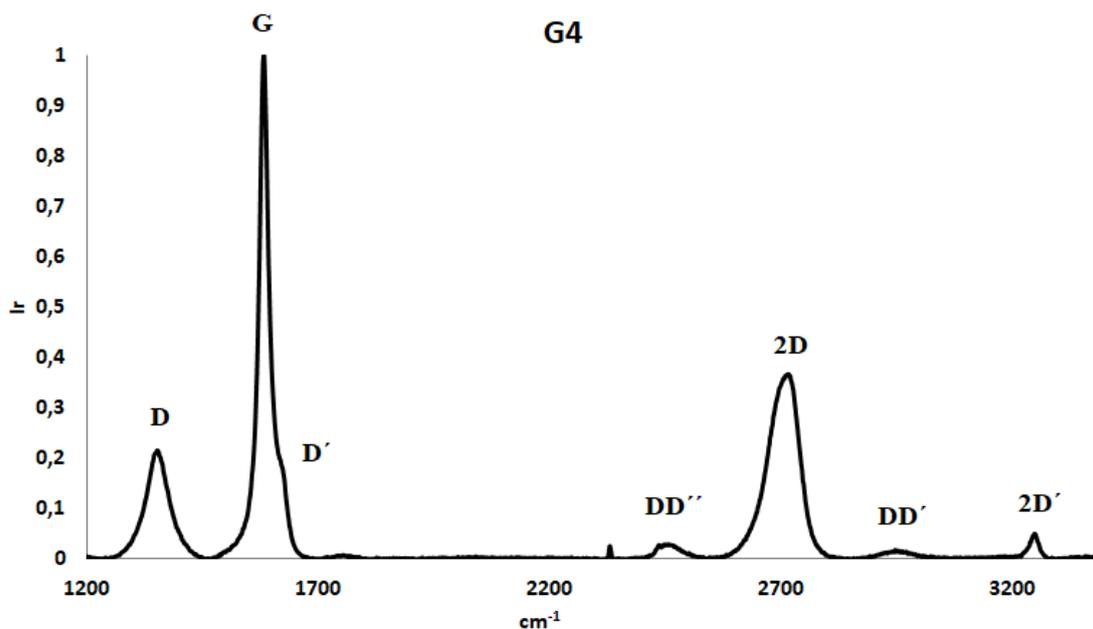


Figura 203. Espectro Raman de G4.

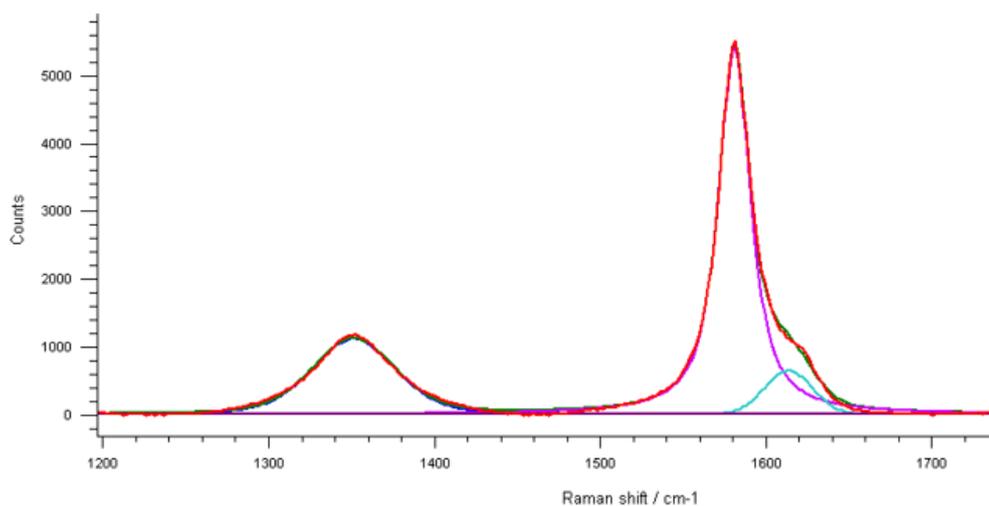


Figura 204. Espectro Raman de G4 centrado en las bandas D y G; mostrando su deconvolución.

Si representamos $E_L^{4*}(I_D/I_G)$ en la gráfica de Caňado et al, estaríamos dentro del error de la ecuación propuesta por Caňado. El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 96 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa incluso al acumular durante 14,5 horas.

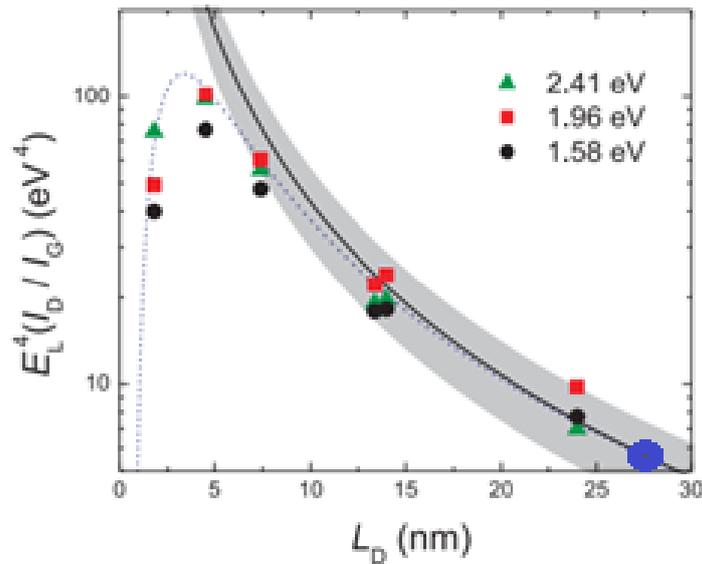


Figura 205. Representación del producto de $[E_L^4 * (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales de G4, ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14^{294,295} calculado con la fórmula de Cançado (hexágono azul).

Las bandas G y D' están solapadas (Figura 204) siendo la G de mucho mayor intensidad que la D'.

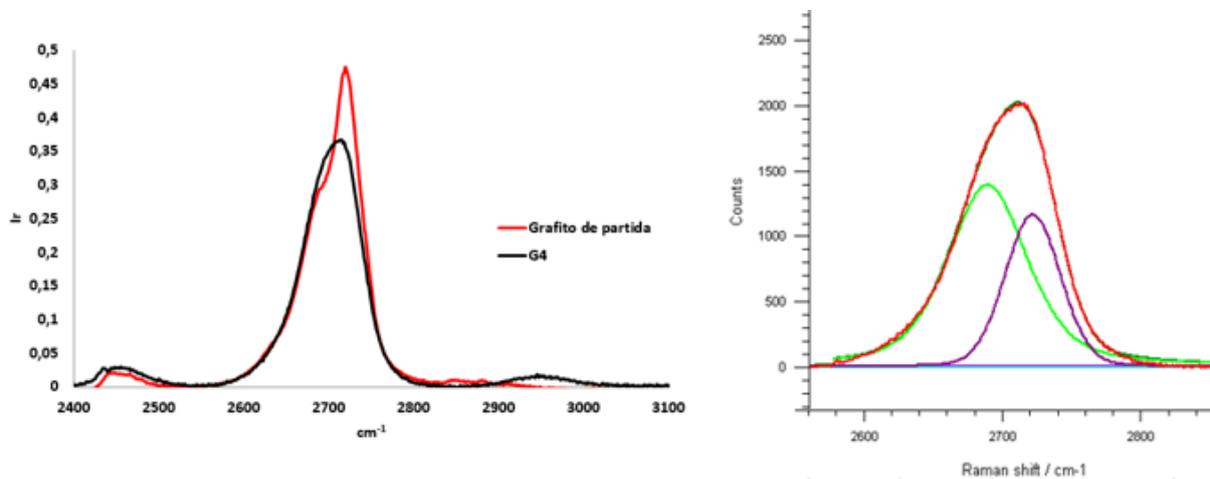


Figura 206. Espectro Raman centrado en la banda 2D, comparando el grafito de partida y el material G4 y su deconvolución.

La banda 2D (Figura 206) crece notablemente si se compara con de los rGO y presenta mayor asimetría que en los mismos. El máximo de la misma se encuentra en posición 2716 cm^{-1} .

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de G4 muestra la combustión total de la muestra debido a la atmósfera oxidante en la que se lleva a cabo (20%O₂:80%N₂). A bajas temperaturas no se detecta ninguna pérdida de masa, siendo estable hasta aproximadamente 500°C, como muestra la Figura 207. La derivada en función de la temperatura (DTG) presenta una envolvente con al menos tres componentes: una primera, de menor intensidad, entre 470 y 600°C; de aproximadamente el 6%, y que puede relacionarse con la combustión de partículas de menor dimensión y mayor porcentaje de defectos. La segunda entre 600 y 820°C, con un máximo en 765°C y que engloba dos picos no resueltos; supone más del 80% de la pérdida de masa, y se atribuye a partículas de tamaño lateral grande y alto porcentaje de posiciones sp².³⁰⁷ Estas temperaturas son superiores a las observadas en el caso de los materiales G1 y G2 (óxidos de grafeno reducidos) lo cual es coherente con los resultados obtenidos mediante Raman, ya que G4 tiene un contenido en posiciones defectivas mucho menor a los otros dos (Figura 203).

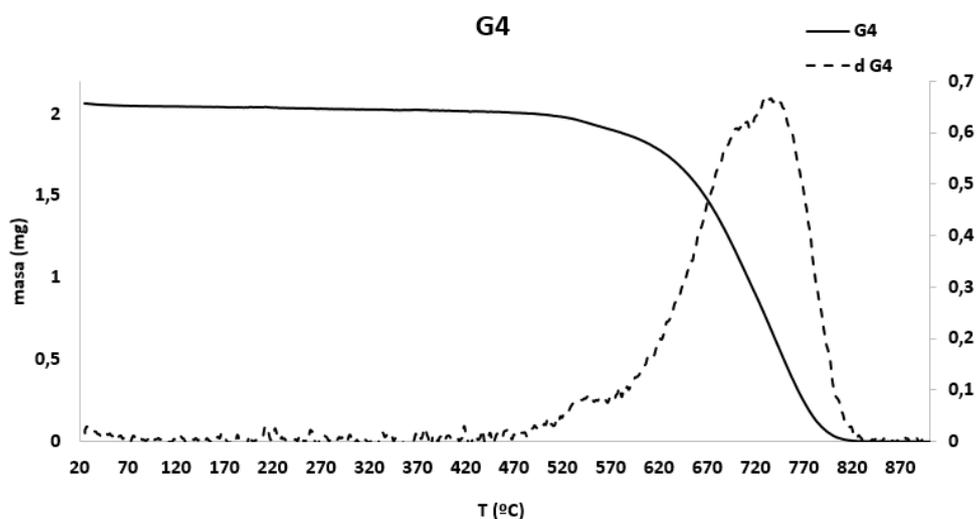


Figura 207. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G4.

Obviamente, la estabilidad térmica es mayor que la observada en G01, G02 y G3, por la menor cantidad de enlaces con átomos de oxígeno y grupos funcionales. Estos resultados están en consonancia con lo que predice la teoría de estabilidad térmica y pérdida de masa (Figura 114).³⁰⁷

Isoterma de adsorción BET

El área superficial específica de G4 calculada a partir de la isoterma BET es de 51 m²/g. El número de capas que componen el material según el valor teórico de una lámina es de 50. Este resultado no es coherente con las imágenes de TEM, donde el espesor observado de las muestras es inferior a 5 nm (Figura 201), y tampoco con el resultado de DRX (~7 nm). Debe tenerse en cuenta la morfología del material en estado sólido (no en dispersión) con respecto al ensayo. Es decir, la superposición de capas en la estructura intercalada, como se observa en la micrografía de la Figura 200 puede disminuir en gran medida el área expuesta para la adsorción de gas.

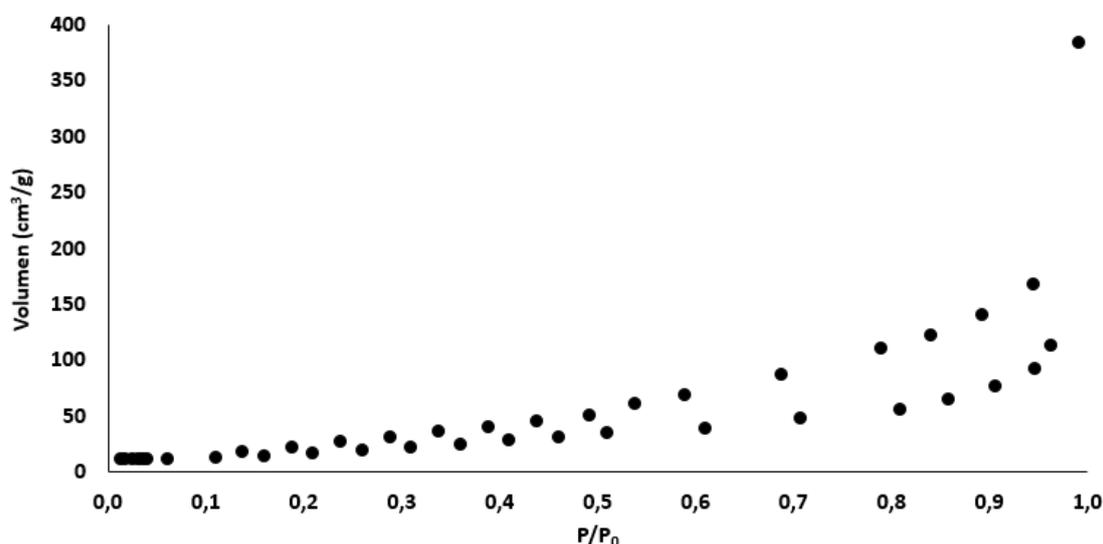


Figura 208. Isoterma BET de G4.

XPS

La cantidad de oxígeno estimada según la relación de las áreas de los picos C1s y O1s es de un 0,9%, lo que supone una relación atómica C:O de 90:1. La deconvolución del pico C1s tras la acumulación de espectros revela las siguientes contribuciones:

Componentes del pico C1s	Posición (eV)	% atómico
C1s Csp ²	284,20	67,8
C1s C-O	285,60	8,2
C1s C=O	287,70	6,5
C1s π-π*	290,80	17,50

Tabla 29. Componentes de pico C1s de G4, con sus posiciones y porcentaje atómico.

Componentes del pico O1s	Posición (eV)	% atómico
O1s C-O	533,0	38
O1s C=O	531,4	62

Tabla 30. Componentes de pico O1s de G4, con sus posiciones y porcentaje atómico.

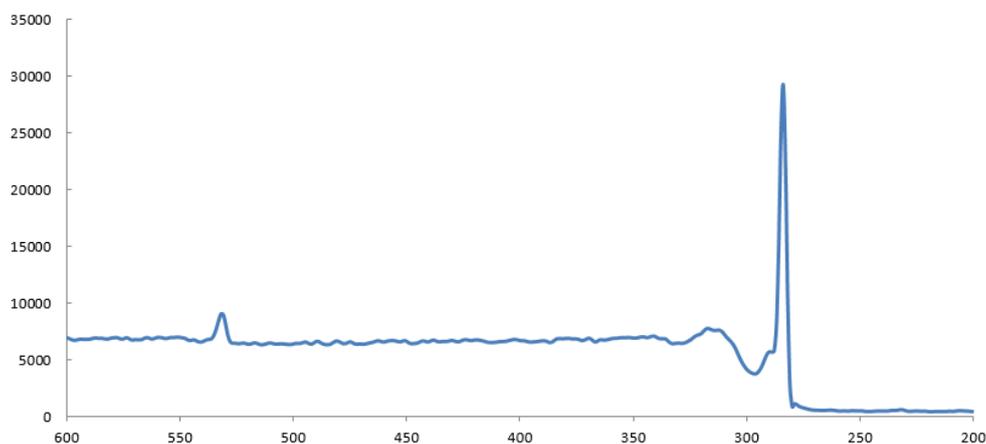


Figura 209. Espectro general de XPS del material grafénico G4.

El porcentaje asociado a la banda (π - π^*) es mayor que en los grafenos descritos anteriormente; lo cual se relaciona con una mayor cantidad de regiones aromáticas en las láminas de G4, y por tanto, menor número de defectos. Esta hipótesis está en consonancia con los espectros Raman, que muestran una cantidad de defectos menor y también con las temperaturas de combustión y los perfiles de termogravimetría de las diferentes muestras.

El resultado de XPS confirma que la cantidad de carbonos con enlaces sp^3 es baja, indicio que ya había sido apuntado mediante Raman, por la FWHM de la banda D (igual a 60 cm^{-1}).

El material G4 puede clasificarse como un grafeno multicapa (multilayer graphene) de elevada relación de aspecto (~ 18.000 ; estimando como dimensiones XY y Z, $90\mu\text{m}$ y 5nm , respectivamente).

3.7. G5

A diferencia de los materiales anteriores, el G5 se obtiene mediante un proceso de exfoliación en fase líquida (LPE). Se trabaja en medio acuoso, aplicando energía para lograr la exfoliación del grafito. El producto obtenido se somete a un proceso de centrifugación para separar las diferentes

fracciones, ya que es presenta polidispersión. Se logra una fracción de elevada exfoliación, como se observa a continuación:

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

Se observa un pico de difracción de elevada intensidad en posición $26,57^\circ$ de 2θ , típico en los materiales gráficos (002). La d_{002} calculada mediante la ley de Bragg es de 0,335 nm y el tamaño en el eje Z (L_z) 11,4 nm. Se aprecia el pico de difracción (004) en posición $54,55^\circ$, y de muy baja intensidad. No se observan picos de difracción por encima de 60° de 2θ .

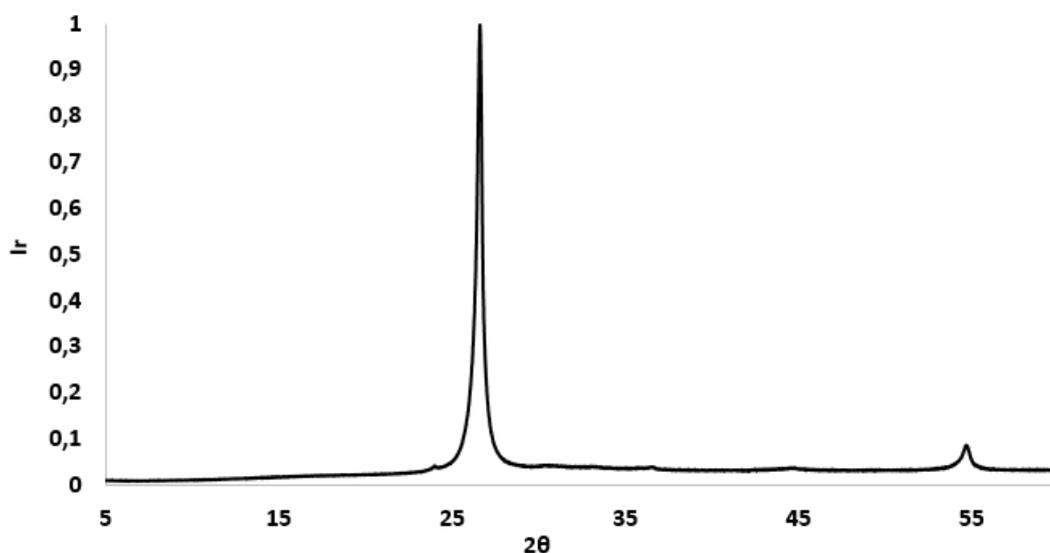


Figura 210. Diffractograma normalizado al pico (002) de rayos X en polvo de G5.

Se ha comparado el espesor con el de un material gráfico producido por el grupo de Coleman, y que presenta un elevado contenido en monocapa; siendo los valores obtenidos de 0,335 nm para la distancia interplanar y 5,9 nm de L_z .

Microscopía electrónica

Las partículas de G5 observadas en las micrografías de SEM muestran un material de tamaño lateral entre 1 y 3 micras.

El espesor medio de estas nanoláminas se sitúa en torno a 3 nm. En las micrografías de TEM no se observan plegamientos, como ocurre en los materiales gráficos obtenidos por métodos OER (como se observa en la Figura 175). Esto puede asociarse con que la preparación de materiales

grafénicos mediante LPE crea menor cantidad de defectos (y grupos funcionales) en la estructura gráfitica y no se inducen dicho plegamientos.

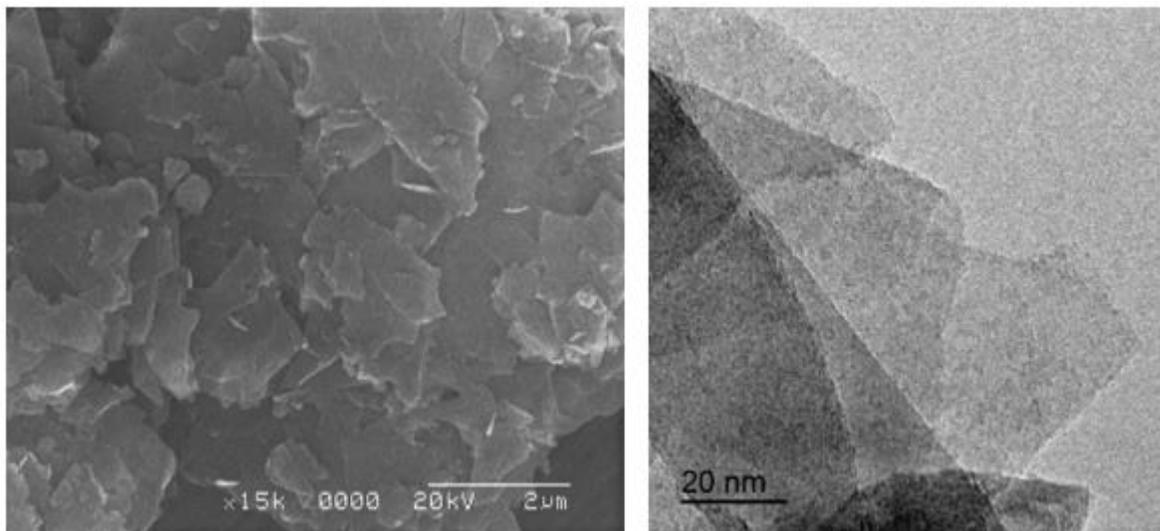


Figura 211. Micrografía de SEM (izquierda) y TEM (derecha) de G5.

Difracción láser (PSA)

La Figura 212 muestra la distribución del diámetro de las partículas de la dispersión de G5. El tamaño obtenido de D50 es 7,4 μm ; mientras que D10 es de 2 μm y D90, 31 μm .

La dimensión media obtenida mediante esta técnica (7 μm) es superior a las medidas por microscopía electrónica (1 μm). Este efecto es común, ya que se produce una aglomeración y “enmascaramiento” de las partículas de menor dimensión por parte de las que son mayores.

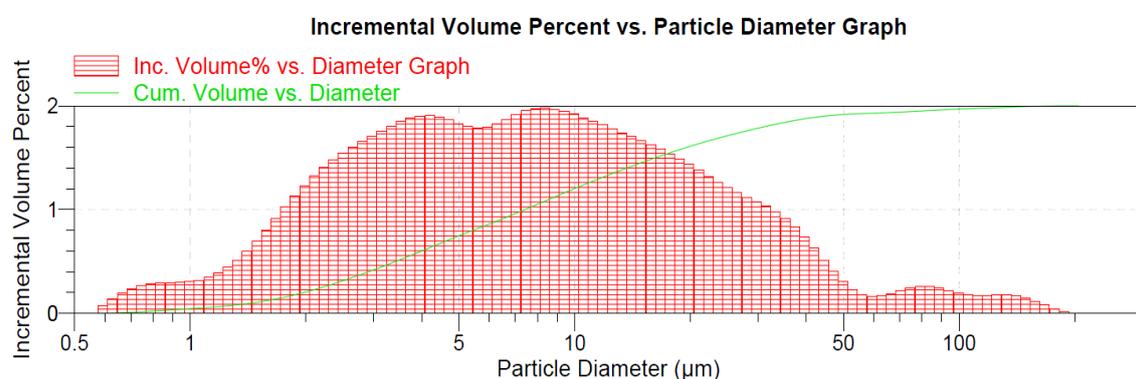


Figura 212. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G5.

Raman

El espectro Raman de G5, que se muestra en la Figura 213, permite observar la banda G; de elevada intensidad con un pequeño hombro bien definido correspondiente a D'. En este caso, la banda D muestra una intensidad moderada, al contrario que ocurría con los GO y rGO, y similar a G4. Las bandas DD'', 2D' y la DD' son de pequeña intensidad aunque se aprecian claramente en el espectro. La banda 2D es muy intensa. En la Tabla 31 y Tabla 32 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

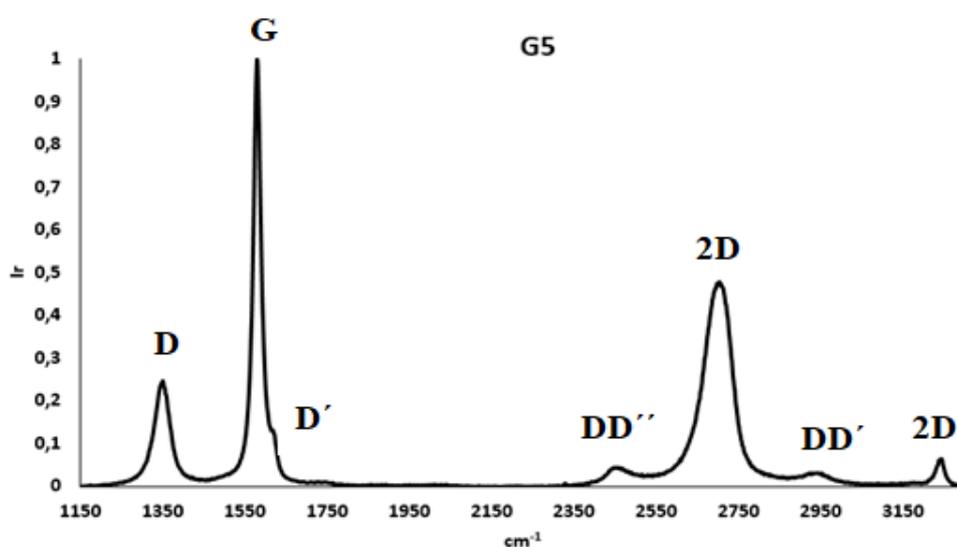


Figura 213. Espectro Raman de G5.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1347	45	7455
G	1579	22	30316
D'	1615	22	2314
DD''	2454	-	1930
2D	2697	83	15099
2D ₁	2671	75	6280
2D ₂	2709	60	11216
S (DD')	2941	-	1544
2D'	3245	23	429
D' inf	1623	-	-
D' inf - G _{app}	44	-	-

Tabla 31. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G5.

Relaciones Raman G5	
I_D/I_G	0,25
I_{2D}/I_G	0,50
$I_{D'}/I_G$	0,08

Tabla 32. Relaciones entre intensidades de las bandas de G5.

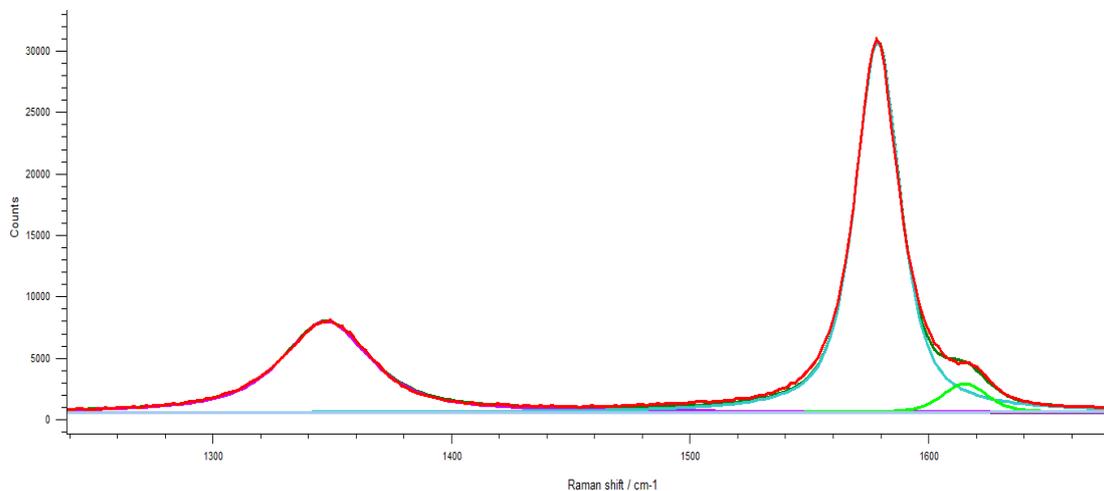


Figura 214. Espectro Raman de G5, deconvolucionado y centrado en las bandas D, G y D'.

La banda D, de moderada intensidad, corresponde con un contenido de defectos bajo. Es de intensidad ligeramente superior a la de G4 (relación $I_D/I_G = 0,25$). Esta banda presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) Γ_D igual a 45 cm^{-1} , similar a la encontrada para materiales gráfenicos con muy bajo contenido en C-sp³ y ligeramente más estrecha que la observada para G4. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas en la lámina de grafeno. El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Caňado nos da un valor de $L_D = 24,3 \pm 0,3 \text{ nm}$ muy superior al encontrado para los rGO y parecido al calculado para G4 y claramente en Stage 1.

Si representamos $[E_L^4 \cdot (I_D/I_G)]$ en la gráfica de Caňado et al, estaríamos dentro del error de la ecuación propuesta por Caňado. El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 77 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa incluso al acumular durante 14,5 horas.

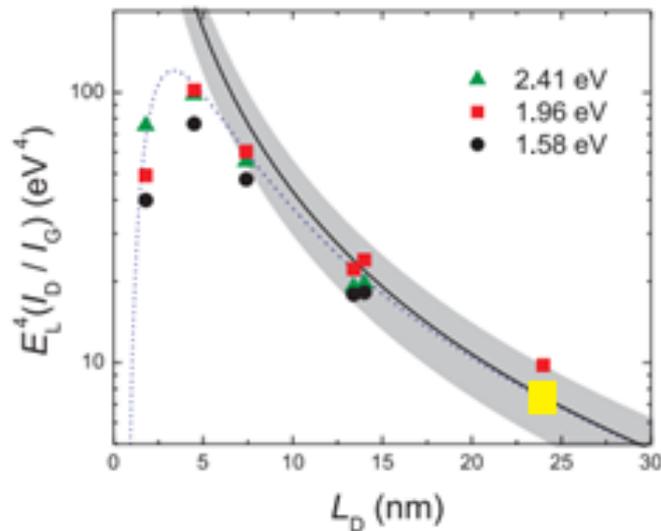


Figura 215. Representación del producto de $[E_L^4 \cdot (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14^{294,295} calculado con la fórmula de Cançado para G5 (rectángulo amarillo).

La banda 2D (Figura 216) crece notablemente si se compara con de los rGO e incluso con G4 y presenta una clara simetría con un máximo en 2696 cm^{-1} , muy desplazada frente al grafito de partida (Figura 217).

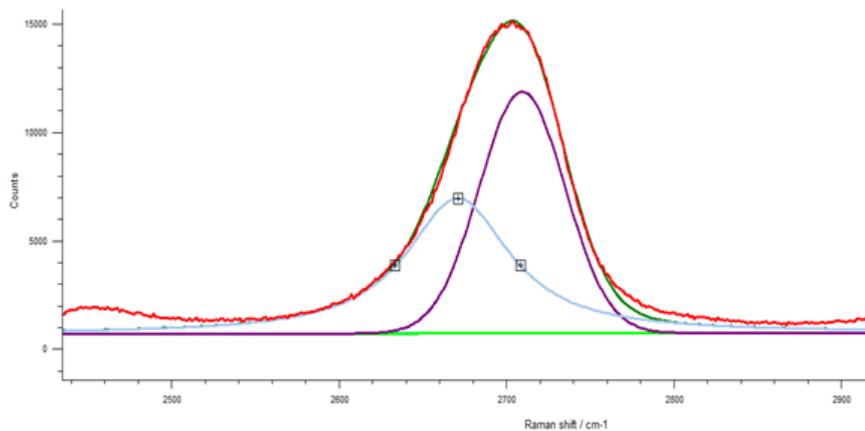


Figura 216. Espectro Raman de G5, deconvolucionado y centrado en la banda 2D.

Aplicando las ecuaciones de Coleman et al (Ecuación 13)⁶² se obtiene que el número de láminas medio N_G es de 8 capas, lo que corresponde aproximadamente 3 nm.

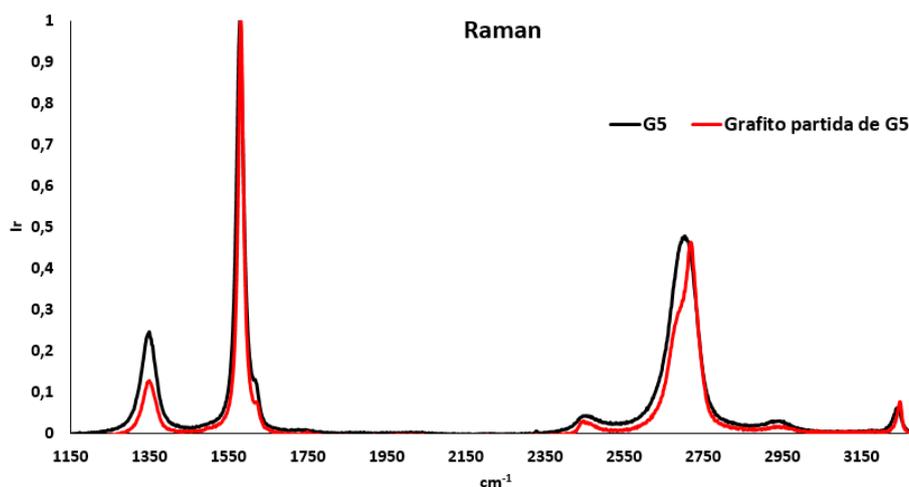


Figura 217. Espectros Raman de G5 y su grafito de partida (rojo).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica en atmósfera oxidante (20% O₂:80%N₂) muestra la combustión total de G5. No hay pérdida de masa hasta una temperatura superior a 500°C, como se muestra en la Figura 218. Se observa una banda ancha entre 520°C y 870°C que engloba varias componentes y presenta el máximo en 710°C. Pese al menor tamaño lateral de este material en comparación con G1, G2, G3 y G4, el pico de pérdida de masa se encuentra a temperaturas superiores que los materiales anteriores, a excepción de G4. Esto puede deberse a la menor cantidad de defectos que G5 presenta en comparación con G1, G2 y G3. Sin embargo, frente a G4, la cantidad de defectos es similar mientras que el tamaño lateral es muy inferior.

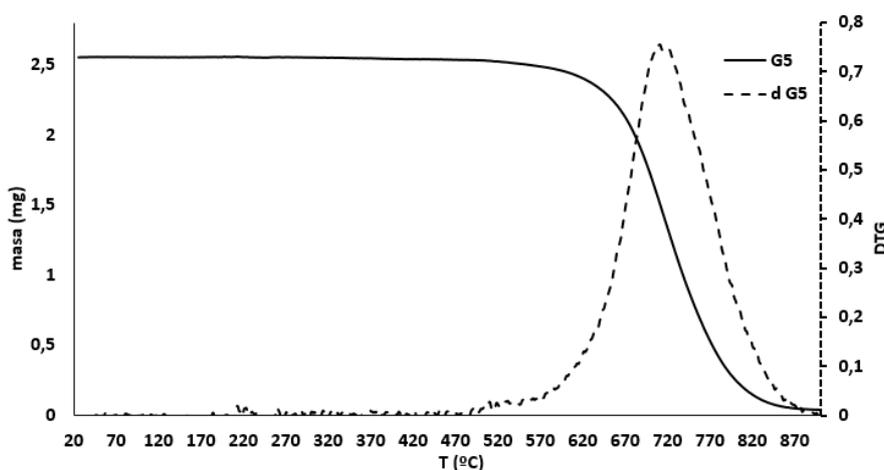


Figura 218. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G5.

Isoterma de adsorción BET

El área superficial de G5 es de 70 m²/g. Por lo que podría decirse que este material presenta una superficie específica baja. Especialmente si se compara con los óxidos de grafeno reducidos caracterizados en este trabajo. Sin embargo, el valor A_{BET} está en el rango e incluso por encima al observado para otros GRMs producidos por LPE, y clasificados como monocapa (*singlelayer*) y de pocas capas (*fewlayer*) cuando los valores están en torno a 59,4 m²/g y 42 m²/g, respectivamente.³⁰⁰

FT-IR

El espectro infrarrojo de G5 presenta como característica más destacable la ancha banda de absorción que se muestra en casi toda la longitud de onda. No muestra bandas de vibración concretas; lo que está relacionado con la ausencia de grupos funcionales, dado su método de preparación (LPE).

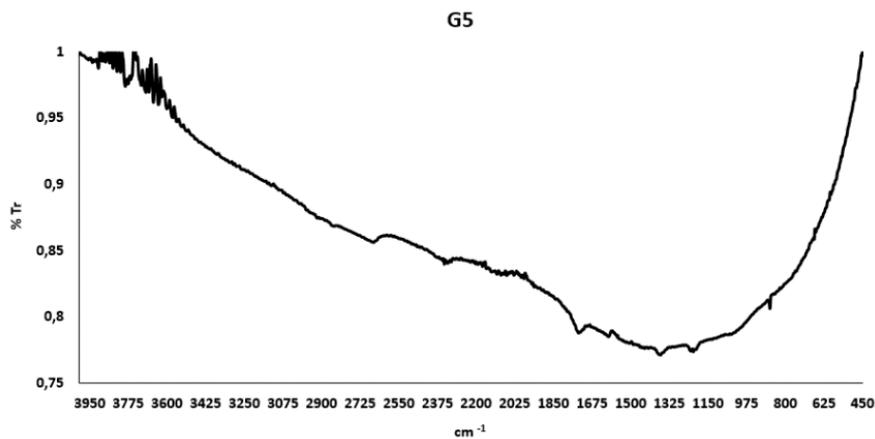


Figura 219. Espectro infrarrojo de G5.

XPS

En el espectro XPS de G5 aparecen los picos C (94,5% atómico), O (3,8% atómico), Si (0,8% atómico) y Al (0,9% atómico). La presencia de Si y Al puede deberse al grafito de partida empleado, de origen natural. Parte del oxígeno puede estar enlazado con estos elementos en forma de aluminosilicato.

El pico C1s muestra que el 88,2% de los átomos de carbono presentan hibridación Csp²; dato que se corrobora con el bajo valor de FWHM de la banda D (Γ_D) observado mediante Raman.

3.8. G6

Este material también se obtiene mediante un proceso de exfoliación en fase líquida (LPE) en medio acuoso. De igual forma que en G5, se aplica un proceso para lograr la separación de una fracción de elevada exfoliación. La principal diferencia con respecto al material anterior es el tipo de grafito de partida empleado y la energía aplicada.

Difracción de Rayos X en polvo (DRXP)

La Figura 220 muestra un pico de difracción intenso correspondiente al plano de difracción (002) en posición $26,47^\circ$, y que permite calcular mediante la ley de Bragg una distancia d_{002} de 0,336 nm; y un tamaño en el eje Z (L_z) de 1,8 nm. Además se observan picos de muy poca intensidad en $54,6^\circ$ de 2θ , del plano de difracción (004), y en $\sim 43,5^\circ$ de 2θ .

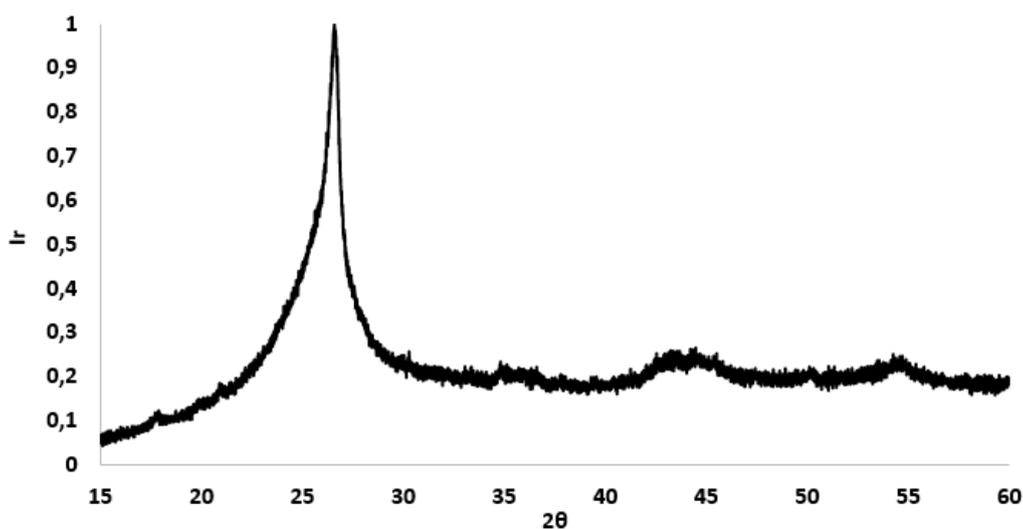


Figura 220. Difractograma de RX en polvo de G6.

Microscopía electrónica

Del análisis de las imágenes obtenidas mediante TEM se deduce que existe polidispersión en el tamaño lateral; lo cual es habitual en materiales obtenidos mediante procesos de LPE. En general, se puede considerar que el tamaño medio se sitúa en 200 nm aproximadamente; siendo G6 el material de menor dimensión entre los empleados en este trabajo. Es necesario destacar que una vez dispersado el material y filtrado por un filtro de tamaño

de poro de 200 nm, el 80% de la dispersión atraviesa dicho filtro; reteniéndose sólo un 20%.

Las imágenes de TEM muestran partículas del material compuestas por una sola lámina y también otras de mayor espesor; concordante con el espesor estimado mediante DRX.

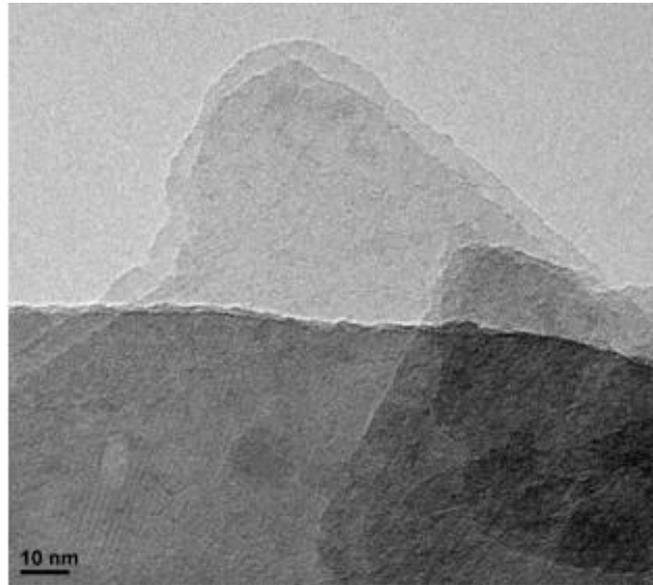


Figura 221. Micrografía de TEM de G6.

Difracción Láser (PSA)

La Figura 222 corresponde al gráfico de distribución del diámetro de la partícula de G6. El valor de D10 es de 1,1 μm ; D50 es de 2,2 μm y D90 es de 3,9 μm . Al igual que ocurre en el caso de G5, el tamaño obtenido es mayor ($\sim 2 \mu\text{m}$) que los observados mediante técnicas microscópicas ($\sim 200 \text{ nm}$); debido a la mayor contribución en esta técnica de las partículas de mayor tamaño.

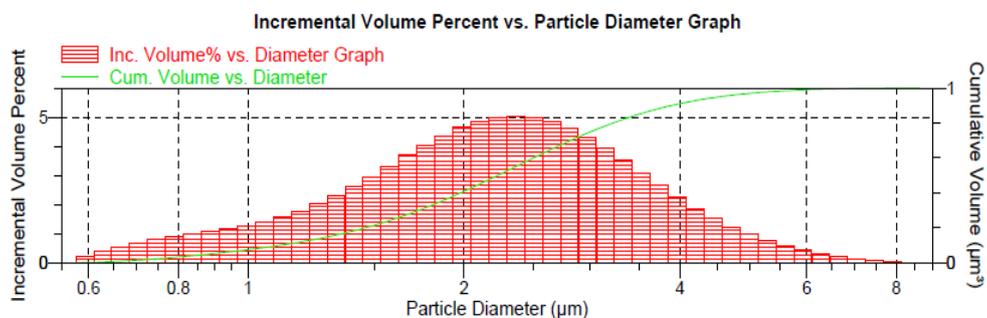


Figura 222. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G6.

Raman

El espectro Raman de G6 muestra una banda D de muy elevada intensidad y una banda G_{app} que envuelve a las bandas G y D'.

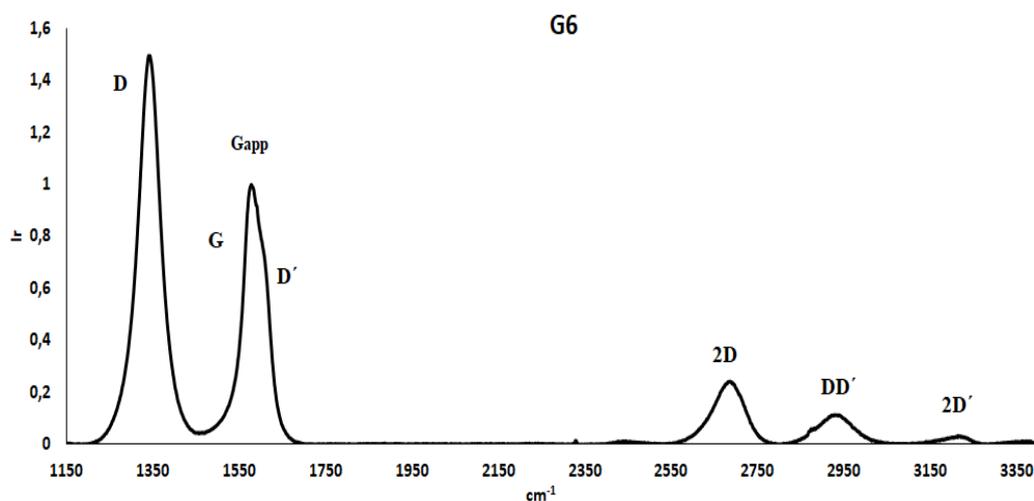


Figura 223. Espectro Raman de G6.

Hay que destacar, que aunque G5 y G6 se han preparado mediante LPE; las diferencias en el espectro de Raman de ambos GRMs son muy evidentes. La banda DD'' prácticamente no se aprecia y las bandas 2D' y DD' son de pequeña intensidad, aunque claramente apreciables en el espectro. La banda 2D presenta una intensidad media. En la Tabla 33 y Tabla 34 aparecen las posiciones, FWHM, intensidad y relación de intensidades de las bandas.

Referencia de la banda	Centro (cm ⁻¹)	Anchura a media altura (cm ⁻¹)	Intensidad (cuentas)
D	1344	60	8200
G_{app}	1578	62	6882
G	1569	33	6635
D'	1603	38	3355
DD''	-	-	-
2D	2682	85	1626
2D₁	2651	55	885
2D₂	2691	59	1931
S (DD')	2935	67	534
2D'	3219	-	223
D' inf	1809	-	-
D' inf - G_{app}	31	-	-

Tabla 33. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G6.

Relaciones Raman G6	
I_D/I_G	1,24
I_{2D}/I_G	0,25
$I_{D'}/I_G$	0,50

Tabla 34. Relaciones entre intensidades de las bandas de G6.

La banda D (Figura 224) presenta una intensidad muy alta (relación $I_D/I_G = 1,24$). Esta banda, presenta una anchura a mitad de pico (FWHM) Γ_D de 60 cm^{-1} , similar a la encontrada para materiales gráfenicos con bajo contenido en C-sp³ y parecida la observada para G4; pero algo mayor que la encontrada para el otro material producido por LPE, G5. Esto está relacionado con la distancia entre posiciones defectivas en la lámina de grafeno. El cálculo de la distancia entre defectos L_D empleando la ecuación de Cançado nos da un valor de $L_D = 11,0 \pm 0,15 \text{ nm}$ ligeramente superior al encontrado al encontrado para los rGO y claramente inferior al encontrado tanto para G4 y G5. En este caso, también estaríamos en stage 1, como era de esperar. Si representamos $[E_L^4 * (I_D/I_G)]$ en la gráfica de Cançado et al (Figura 225), estaríamos dentro del error de la ecuación propuesta por Cançado. El valor del tamaño cristalino en el plano L_a es de 77 nm. Este valor no puede ser comparado con el obtenido mediante DRX de polvo ya que la reflexión (110) no se observa incluso al acumular durante 14,5 horas.

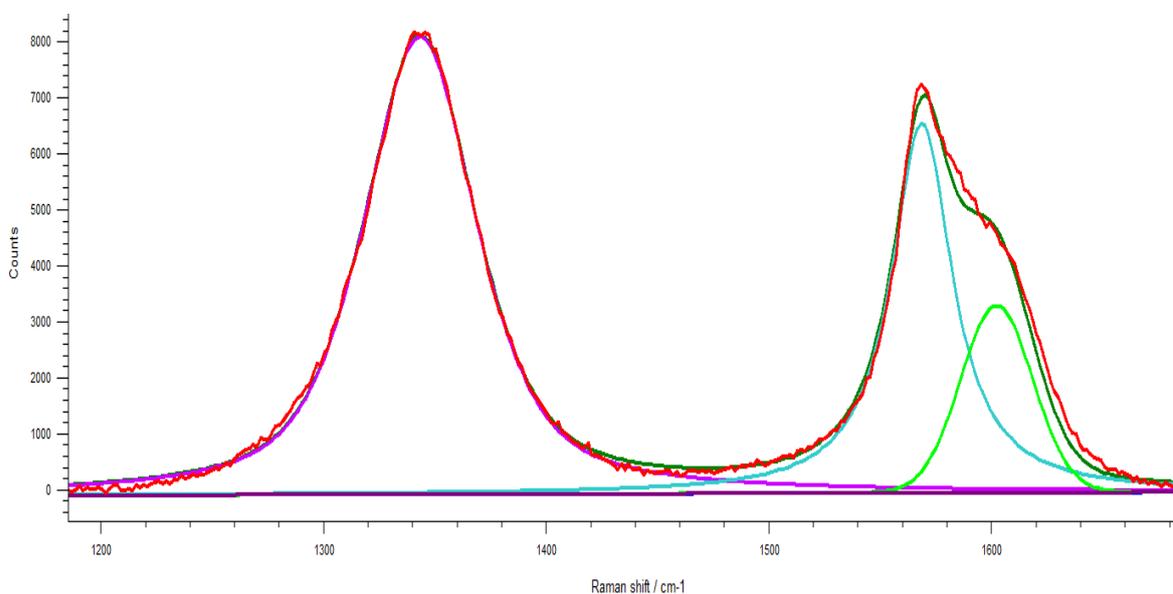


Figura 224. Espectro Raman de G6; centrado en las bandas D y G, deconvolucionadas.

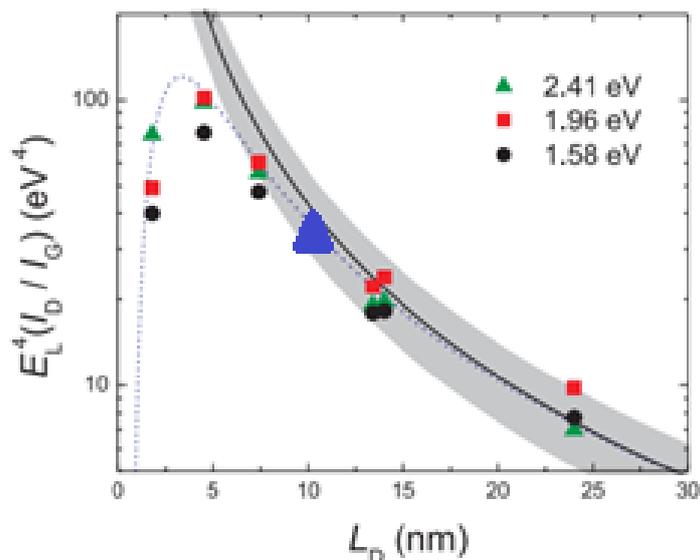


Figura 225. Representación del producto de $[E_L^4 * (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14^{294, 295}; calculado con la fórmula de Cañado para G6 (triángulo azul).

La banda 2D (Figura 226) sale muy desplazada frente al grafito de partida y presenta un máximo en 2682 cm^{-1} , muy cercano al propuesto por Coleman para el grafeno. Además la muestra aparece con bastante simetría. Aplicando las ecuaciones de Coleman et al (Ecuación 13)⁶² se obtiene un número medio de láminas medio N_G es de 3,4 capas, lo que corresponde aproximadamente 1 nm. Este resultado es similar al obtenido mediante difracción de rayos X.

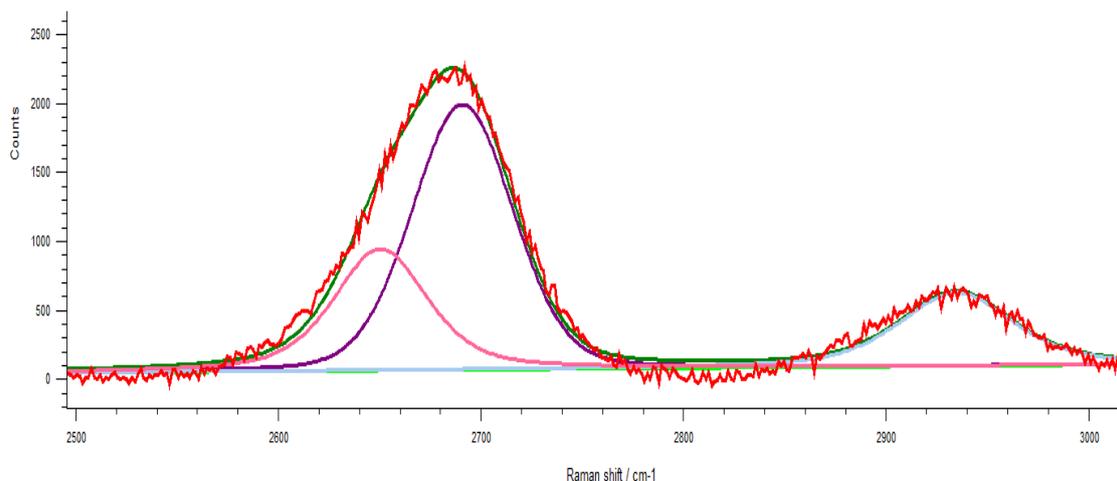


Figura 226. Espectro Raman de G6; centrado en las bandas 2D y 3S, deconvolucionadas.

La mayor parte de estos defectos pueden deberse a los límites de grano, como se comprueba mediante la relación de intensidades de las bandas D, G y D' propuesta por Casiraghi²⁹³ (Figura 107) y al igual que ocurre para G4 y G5, como era de esperar.

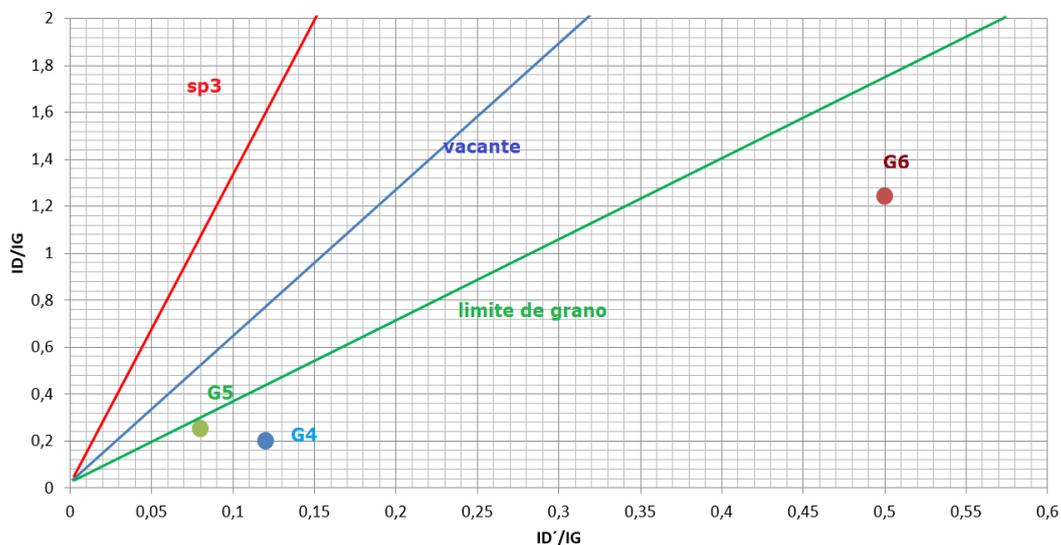


Figura 227. Representación gráfica de las relaciones ID/IG vs ID'/IG de materiales grafenoides basada en el estudio de Casiraghi²⁹³, mostrando la posición de G4, G5 y G6.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica en atmósfera oxidante (20% O₂:80% N₂) muestra la combustión parcial de G6; quedando un residuo que puede corresponder a los silicatos del grafito de partida, observados también mediante XPS. La pérdida de masa comienza una vez superados los 450°C. Se observa una banda intensa entre 470 y hasta 720°C, con un máximo en 570°C.

G6 presenta una menor temperatura de combustión y estabilidad térmica que el resto de los materiales caracterizados en este trabajo (a excepción de GO1, ya que es un óxido). Esto se debe a que el material presenta un tamaño lateral muy inferior (en algunos casos más de tres órdenes de magnitud menor) y el mayor contenido en defectos (Figura 223). En comparación con G5, que también se obtiene mediante LPE, ambos aspectos disminuyen significativamente la estabilidad térmica de G6.

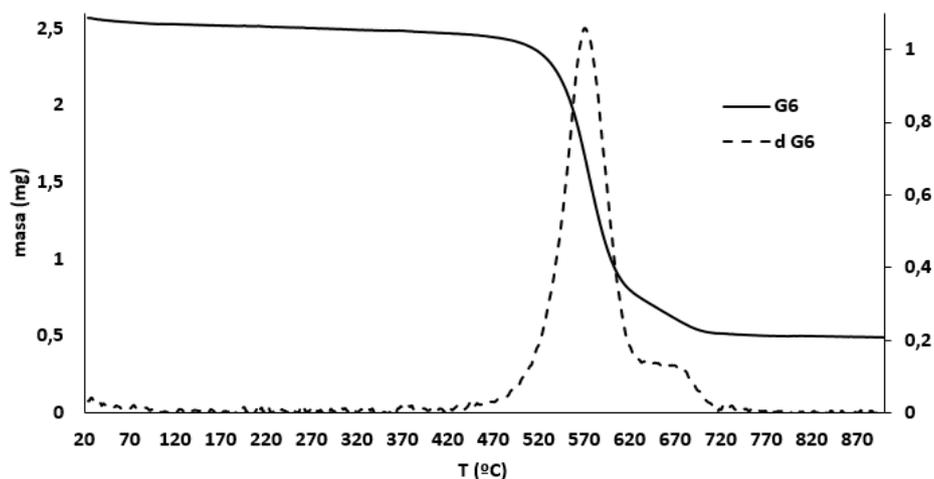


Figura 228. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G6.

Isoterma de adsorción BET

Este material presenta una superficie específica aproximada de 200 m²/g; que es un valor menor a los óxidos de grafeno reducido. Sin embargo es significativamente mayor que el referenciado para otros materiales gráfenicos producidos por LPE, clasificados como materiales de una o muy pocas capas (40-70m²/g).³⁰⁰

FT-IR

Al igual que ocurre en el caso de G5, el material G6 no presenta bandas destacables. El bajo (o apenas nulo) contenido de grupos funcionales en la superficie de los materiales obtenidos mediante LPE implica que estos no presenten bandas de vibración (ver Figura 229); observándose una disminución de la transmitancia a lo largo del espectro.

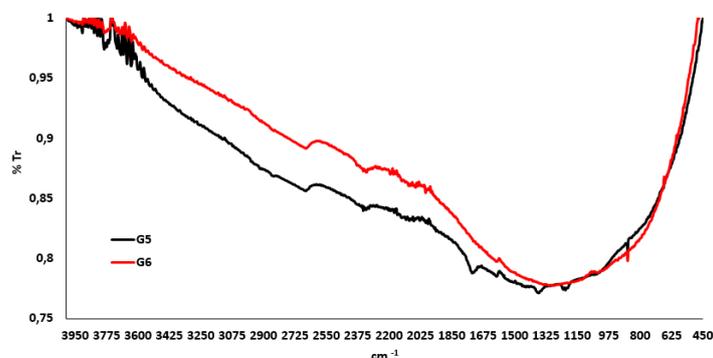


Figura 229. Espectros IR de los GRMs obtenidos mediante LPE: G5 (negro) y G6 (rojo).

XPS

En el espectro XPS de G6 aparecen los siguientes picos: C1s (82,5%); O1s (11,5%), Si (3,9%) y Al (2,1%). La Figura 230 muestra los picos correspondiente al C1s y O1s. Destaca un elevado contenido en defectos; siendo el C_{sp^2} de $\sim 46\%$ (284,9 eV). Además, aparece una componente en posición 282,7 eV, que puede deberse a enlaces C-Si. En el pico del O1s, la componente situada en 532,4 eV puede deberse a enlaces Si-O. La presencia de silicio debería provenir del grafito de partida empleado (de origen natural), ya que hay que recordar que G6 es un material obtenido por LPE.

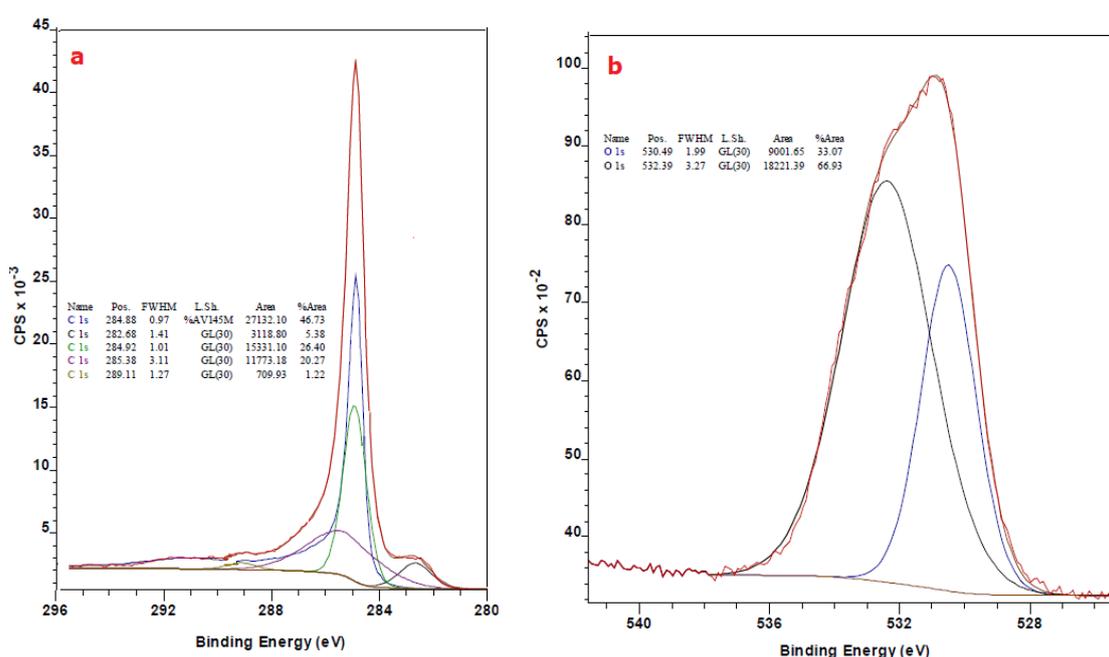


Figura 230. Espectro XPS de G6, centrado en el pico C1s (a) y O1s (b).

3.9. Conclusiones sobre la caracterización de GRMs

Las técnicas de caracterización ofrecen información sobre las características de los materiales grafenoides empleados; gracias a lo cual podemos no sólo clasificarlos y nombrarlos adecuadamente, sino que además, será posible el su empleo para la preparación de composites que presenten propiedades como elevada conductividad térmica, eléctrica, resistencia a la llama o mejora del comportamiento mecánico de la matriz. Además de ayudarnos a diseñar un proceso de preparación de composites lo más acorde posible con las características del GRM.

Dentro de los GRMs estudiados existen:

- Óxidos de grafeno (GO1 y GO2)
- Óxidos de grafeno reducidos (G1 y G2)
- Óxido de grafeno reducido y funcionalizado (G3)
- Grafeno multicapa por ultraexpansión (G4)
- Materiales multicapa obtenidos por LPE (G5 y G6)

Los óxidos de grafeno han mostrado un elevado contenido en oxígeno ($\sim 30\%$) y un elevado contenido de defectos. El espesor es de aproximadamente 1-2 nm y se ha comprobado que son materiales con tendencia a la autoaglomeración o agregación cuando se encuentran en estado sólido. La principal diferencia entre los dos radica en el tamaño lateral; donde el GO2 es sensiblemente mayor ($\sim 50-70 \mu\text{m}$).

Los procesos de reducción (químicos y térmicos) que se aplican a los GO logran reducir el contenido en oxígeno hasta porcentajes de $\sim 1,5\%$; lo que supone una relación de C_{66}O . El espesor de ambos materiales se mantiene bajo (menos de 1 nm según las imágenes de microscopía) y aproximadamente 2 nm cuando se calcula mediante BET. El contenido en defectos es elevado pero se ha observado que el porcentaje de Csp^2 supera el 80%. Estos materiales presentan diferencias en cuanto al tamaño lateral de las láminas; siendo mayor G2 que G1; al igual que ocurre en los GOx de partida. En ambos la relación de aspecto es muy elevado; lo cual se debe tener en cuenta para su procesabilidad.

G3 se ha obtenido mediante funcionalización de un material de etapa intermedia entre el GO1 y G1 (es decir, que tiene un grado de reducción intermedio entre ambos). Se ha escogido para lograr que la concentración de grupos oxígeno sea suficiente para reaccionar con el aminosilano. El espesor de G3 según las imágenes de SEM es mayor que el observado para G1; lo que está de acuerdo con el resultado de A_{BET} ; significativamente menor que en el caso de G1. El espesor de este material puede ser $\sim 2-3 \text{ nm}$; por lo que sería un multilayer de óxido de grafeno reducido y funcionalizado con aminosilano. Estos grupos funcionales, que se han observado mediante FT-IR, han sido incluidos en la superficie del grafeno para mejorar la compatibilidad con la matriz polimérica.

G4 no ha sido obtenido mediante un proceso de oxidación de grafito, como es el caso de GO; sino que es un producto obtenido por intercalación de grupos voluminosos en la estructura, manteniendo el Stage1 del GIC, y una posterior exfoliación. El tamaño lateral primario es muy elevado ($D_{50} > 100 \mu\text{m}$) presentando un contenido de defectos medio, con muy poca cantidad de carbonos con hibridación sp^3 . Su elevado tamaño lateral es una ventaja cuando se busca lograr conductividad eléctrica y/o térmica en una matriz; aunque debe tenerse en cuenta la necesidad de optimizar la distribución de la carga, ya que la tendencia a la aglomeración es elevada.

Por último, los GRMs G5 y G6, se han obtenido mediante procesos de exfoliación en fase líquida (LPE); metodología muy diferente a las empleadas en los materiales grafénicos anteriores. Estos procedimientos no se basan en la oxidación del grafito; por lo que el contenido en oxígeno es muy bajo. Para la preparación de G5 y G6 se emplean grafitos de menor granulometría que los usados en las síntesis de G1, G2, G3 y G4. Este hecho junto a las fuerzas de cizalla durante la exfoliación provocan que el tamaño lateral de G5 y G6 sea mucho menor al de los materiales anteriores. Las medidas de difracción láser y las micrografías de SEM indican un tamaño lateral medio de 1-2 μm y 200 nm para G5 y G6, respectivamente; con alto grado de polidispersión. En el caso de G6, el contenido en defectos es muy elevado debido al pequeño tamaño de partículas (defectos de borde o límite de grano); mientras que para G5, el contenido de defectos es bajo, dado la baja o nula funcionalización de su estructura. El espesor que muestran las imágenes de TEM es bajo (varios nanómetros). Las reducidas dimensiones de estos materiales parecen una ventaja para lograr una adecuada dispersión en la matriz, siendo candidatos para, por ejemplo mejorar las propiedades mecánicas del composite o su resistencia a la llama.

Capítulo 4.

Preparación y Caracterización de Composites

PA6-GRM

Uno de los aspectos que atrae mayor interés en la aplicación de GRMs en el área de composites es la posibilidad de reunir varias propiedades (conductividad eléctrica, térmica, resistencia a fuego o mejora de las propiedades mecánicas) en un mismo material (multifuncionalidad).

La multifuncionalidad puede ser un aspecto muy deseable en varios campos de aplicación, aunque no siempre es posible conseguirla en una misma formulación; e incluso puede que no sea adecuada (por ejemplo, en la carcasa de plástico de un teléfono móvil u otro dispositivo electrónico se busca que sea capaz de disipar el calor generado, pero no debe conducir la corriente eléctrica, para evitar cortocircuitos).

En la primera parte de este capítulo se van a presentar los resultados de las propiedades mecánicas de composites termoplásticos de matriz PA6 con varios de los GRM caracterizados en el capítulo anterior. Posteriormente, y teniendo en cuenta las características de los materiales grafénicos empleados, se ha buscado lograr varias funcionalidades en las formulaciones; aumentando la aplicabilidad y las ventajas que ofrece el composite. Hay que destacar que una parte de estos resultados han sido patentados en Reino Unido, siendo Elvira Villaro co-inventora y cediendo los derechos de explotación a dos empresas italianas.

La experiencia ha demostrado que la incorporación de los GRM en la PA6 logra mejorar las propiedades mecánicas desde porcentajes de carga muy bajos. De hecho, en varias propiedades, el comportamiento del composite con porcentajes del 0,25% en peso es mejor que cuando se emplean porcentajes de cargas mayores (como puede ser el 10%). Esto puede deberse a que las láminas de los GRMs muestran una gran tendencia a reaglomerarse; lo que significa que se obtiene un *microcomposite* en lugar de un *nanocomposite*. También puede ocurrir que presenten peor dispersión por el aumento de viscosidad, al haber un mayor contenido de GRM; que complica su procesabilidad.

En el apartado 4.3 de este capítulo se muestra el estudio de resistencia a la llama de varios composites de PA6-GRM; con el objetivo de determinar si estos materiales pueden ser empleados como componentes estructurales o en aplicaciones en las que la resistencia a la llama es un requisito; como por

ejemplo en automoción. Algunos de estos composites han obtenido la mejor clasificación en los test de resistencia a la llama (UL94), logrando la categoría de V0. Cabe destacar que en la formulación de los composites, como se menciona más adelante, sólo se emplean materiales grafénicos para conseguir resistencia ante el fuego. El refuerzo mecánico unido a un adecuado comportamiento ante la llama abre la puerta a las aplicaciones estructurales de los composites de PA6 en sectores como automoción.

Los resultados en cuanto a conductividad eléctrica y térmica de los composites de PA6-GRM preparados se presentan en los apartados 4.4 y 4.5. Las formulaciones con bajos porcentajes de carga no permiten obtener alta conductividad eléctrica y/o térmica; ya que no se ha superado el umbral de percolación. Sin embargo, existen varias formulaciones con las que se obtienen valores de conductividad eléctrica que sitúan la formulación en el rango de materiales antiestáticos, necesario para su aplicación como pieza técnica y/o que pueda reemplazar un componente metálico. La conductividad térmica también aumenta, siendo posible que dichas formulaciones tengan cierta capacidad de disipar el calor y aumentar su aplicabilidad.

4.1. Preparación

Dentro de las metodologías para la preparación de composites de PA6, se ha trabajado mediante mezclado en fundido, ya que es la técnica más empleada a nivel industrial, evitando el empleo de disolventes (necesario en procesos de mezclado en disolución) y otros como la polimerización *in situ*, difícilmente industrializables.

Se ha diseñado una ruta para la preparación de los composites que comprende tres pasos:

1. Preparación de concentrados de PA6-material grafénico de alto porcentaje de carga, denominados *masterbatch* (mediante mezclado en fundido) empleando una extrusora de doble husillo (contrarrotativa).
2. Preparación de los composites mediante dilución del concentrado en mezclado en fundido, empleando una extrusora de doble husillo (contrarrotativa).
3. Preparación de los especímenes sobre los que se estudian las propiedades (mecánicas, conductividad eléctrica y térmica, resistencia

a la llama) mediante inyección. En el caso de la determinación de la conductividad eléctrica, los composites se han preparado también por compresión.

La Figura 128, que se muestra aquí de nuevo, recoge las fases de la preparación:

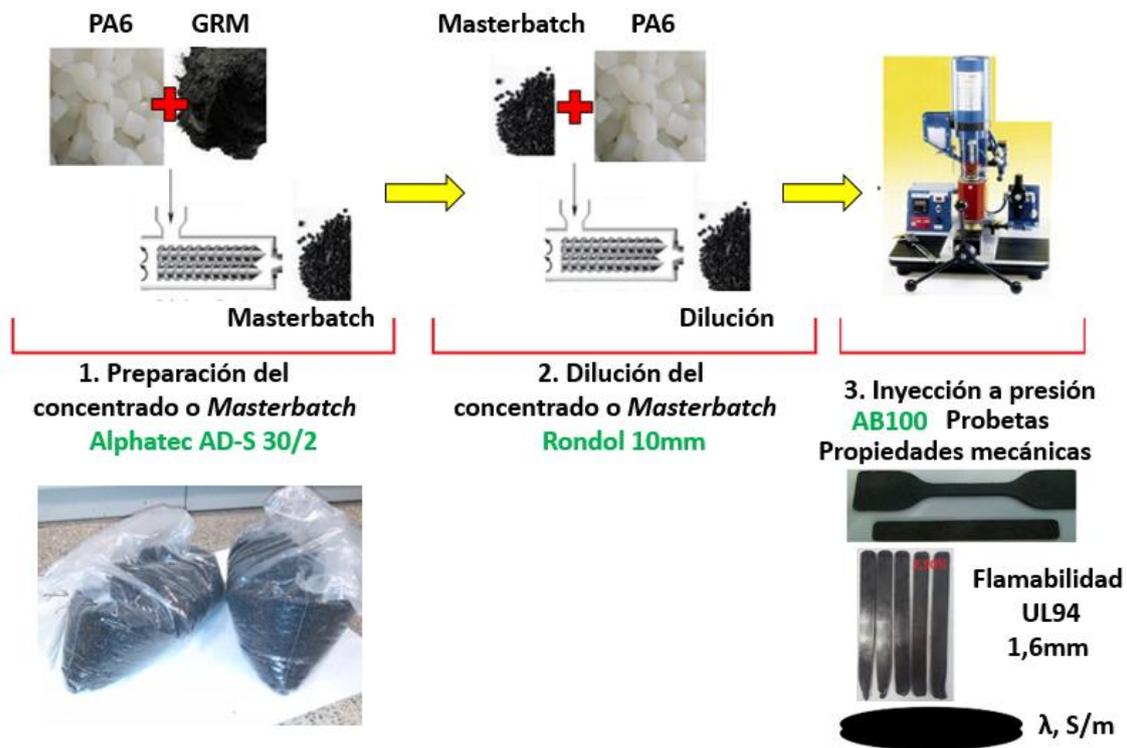


Figura 231. Esquema del procedimiento de obtención de especímenes de PA6-GRM para la determinación de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de resistencia a la llama.

La práctica de diluir concentrados o *masterbatch* se encuentra muy extendida a nivel industrial, siendo uno de los protocolos más empleados para lograr piezas técnicas o componentes finales. Presenta la ventaja de evitar trabajar con los aditivos en estado *libre* (en este caso materiales grafénicos), manipulando únicamente los *pellets* o gránulos del polímero que ya contienen la carga en su interior. Esto supone una ventaja muy importante en el caso de los materiales de grafeno, donde las características como su elevada relación de aspecto y área superficial específica, hacen necesario emplear equipos de protección individual, disponer de unas instalaciones con dispositivos de seguridad, con extracción y/o limpieza de aire y equipos de medición de

emisión de partículas, entre otros; para el trabajo en condiciones seguras. Sin embargo, cuando los GRM ya están dentro de la matriz, prácticamente no existe riesgo de emisión a la atmósfera.

Además, tal y como se muestra en la Figura 128, este proceso presenta 2 etapas de mezclado en fundido, buscándose lograr una buena dispersión de las láminas de GRM en la matriz, evitando procesos de enrollamiento o reaglomeración. Esto, junto a una adecuada interacción matriz-carga, son las claves para lograr los objetivos.

Como ya se ha comentado, para la preparación del concentrado, se emplea una extrusora de doble husillo contrarrotatorio de escala piloto Alphatec AD30mm, que permite obtener el composite *en forma de hilo*, que se refrigera y corta con una granceadora, obteniendo *pellets*. Estos pellets se mezclan con la cantidad correspondiente de polímero virgen, también granulado. La mezcla de ambos, se lleva a cabo en una microextrusora de doble husillo contrarrotatorio de microlaboratorio Rondol 10mm. El hilo obtenido se refrigera, se granula y se acondiciona (24 horas a 80°C) para proceder a su inyección sin humedad, a 270°C y con el molde metálico a temperatura ambiente. La inyectora empleada es AB-100 (AB Plastic Injectors).

4.2. Caracterización de la dispersión y Propiedades Mecánicas

La evaluación del grado de dispersión de los GRMs en la matriz se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido tras someter a criofractura a las piezas de los composites una vez inyectados y se han adquirido difractogramas de rayos X de los mismos.

En los siguientes apartados se presentan los resultados del índice de fluidez de las formulaciones, los ensayos mecánicos (test de tracción y test de flexión) realizados en los composites; junto con las caracterizaciones llevadas a cabo para comprender el comportamiento observado.

4.2.1. Composites PA6-GO1 (Óxido de Grafeno de ~40µm)

El óxido de grafeno es *a priori* un buen candidato para obtener una adecuada interacción con la matriz, debido a la alta polaridad tanto de la PA6 como del óxido de grafeno.

Se ha preparado un masterbatch de GO-1 al 10% en peso, empleando la extrusora AD30mm. El resto de formulaciones han sido obtenidas por dilución del masterbatch en la microextrusora Rondol, mediante mezclado en fundido con la cantidad necesaria de PA6.

Se ha procedido a la caracterización mediante DRX y SEM de los composites (se emplean las probetas preparadas para en el ensayo de tracción) para evaluar la estructura cristalina y la distribución de la carga.

DRX

Los difractogramas de rayos X llevados a cabo sobre estos composites permiten observar diferencias en los picos de difracción del polímero (Figura 233).

Como se ha comentado; la poliamida 6 es un polímero semicristalino, en el que se considera que existe una fase amorfa (I) y dos tipos básicos de formas cristalinas o paracristalinas, denominadas tipo α (II) y tipo γ (III). Estas fases presentan picos de difracción en ángulos 2θ de aproximadamente α (100) a $20,4^\circ$; γ (001) a $21,5^\circ$ y α (002)(202) en $23,7^\circ$, respectivamente.

En la poliamida 6 virgen se observan los picos de las fases γ (001) y α (002/202); siendo de mayor intensidad la primera de ellas. El pico de la fase α (100) aparece como un pequeño hombro, y queda dentro de la envolvente.

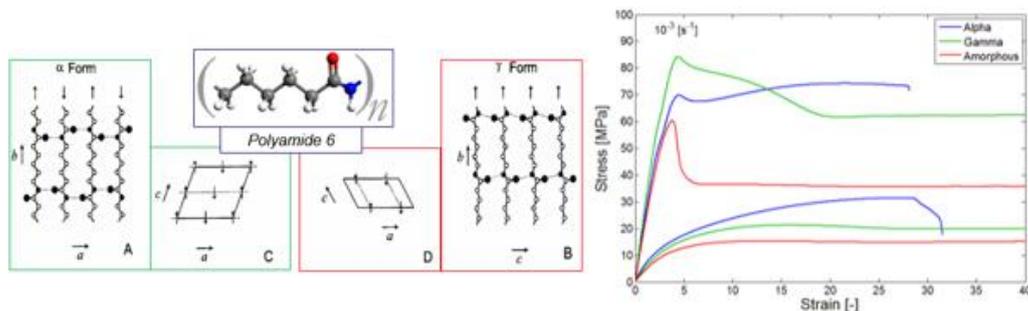


Figura 232. Estructuras cristalinas α y γ de la PA6 y resultados mecánicos.³¹⁸

Cuando se ha estudiado el polímero sin carga, la conversión de la fase γ en fase α ha sido atribuida a mejoras en las propiedades mecánicas (aumento en el módulo y la resistencia máxima) de la PA6 por la reducción de la distancia entre cadenas.³¹⁹

Los difractogramas de los composites de PA6-GO1 (Figura 233) muestran un notable incremento de la intensidad del pico correspondiente a la fase α (002)(202); que en este caso supera en intensidad al pico γ (001); convirtiéndose en el pico de mayor intensidad de los que se observan en el difractograma. El pico de difracción de la fase α (100) parece sufrir un ligero incremento cuando se incorpora el óxido de grafeno.

Los picos de difracción de la fase γ suelen ser los de mayor intensidad en el polímero, ya que esta fase está favorecida por un enfriamiento rápido tras el procesado. La combinación de las fases α y γ generan una estructura termodinámicamente estable. La introducción de cargas en la matriz puede incrementar la formación de cristales de fase γ . Varios autores han descrito estos efectos con diferentes tipos de aditivos y bajo diversas condiciones de preparación.^{269,270,320}

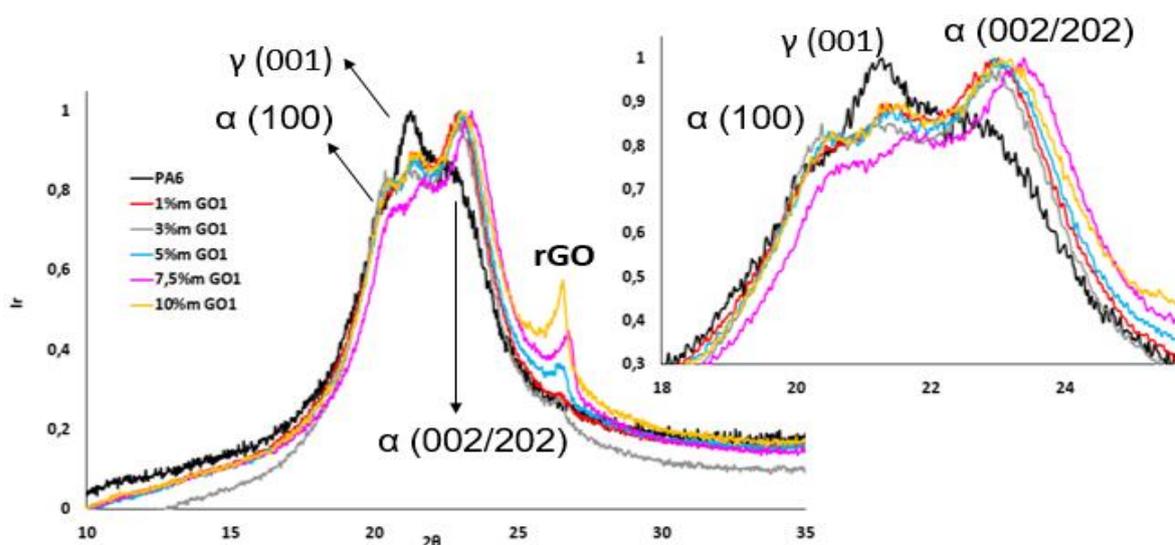


Figura 233. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-GO1 con diferentes porcentajes de carga. Se muestra ampliado el rango donde aparecen los picos de difracción correspondientes a la PA6.

También aparece un pico de difracción en posición 26,5-26,8° de 2θ en todos los composites. Este pico puede ser debido a la incorporación del GO1, que tras el proceso de mezclado en fundido mediante extrusión (e inyección de composites, a 270°C) ha sufrido un proceso de reducción dando lugar a óxido de grafeno reducido, observándose el pico de difracción en la posición (002) del rGO. Este comportamiento ha sido descrito por otros autores.²⁶⁹ Hay que destacar que no se observa en ningún caso el pico (001) del GO.

La intensidad del pico de difracción (002) aumenta conforme lo hace el contenido en GO1; mostrando un pico de intensidad moderada cuando se supera el 5%_m de GO1.

SEM

Como se ha comentado, los composites se han sometido a criofractura para poder estudiar mediante SEM la dispersión y disposición de las láminas.

En el composite correspondiente al 10% de GO1 se observan aglomerados de aproximadamente 70µm de varias láminas alineadas en dirección del plano XY grafénico, con un espesor de varias micras (7-10 µm). El óxido de grafeno, que como se ha comentado se ha reducido a rGO; ha podido sufrir una reaglomeración durante la extrusión, similar a la que observan otros autores en este tipo de materiales grafénicos.¹⁷⁰

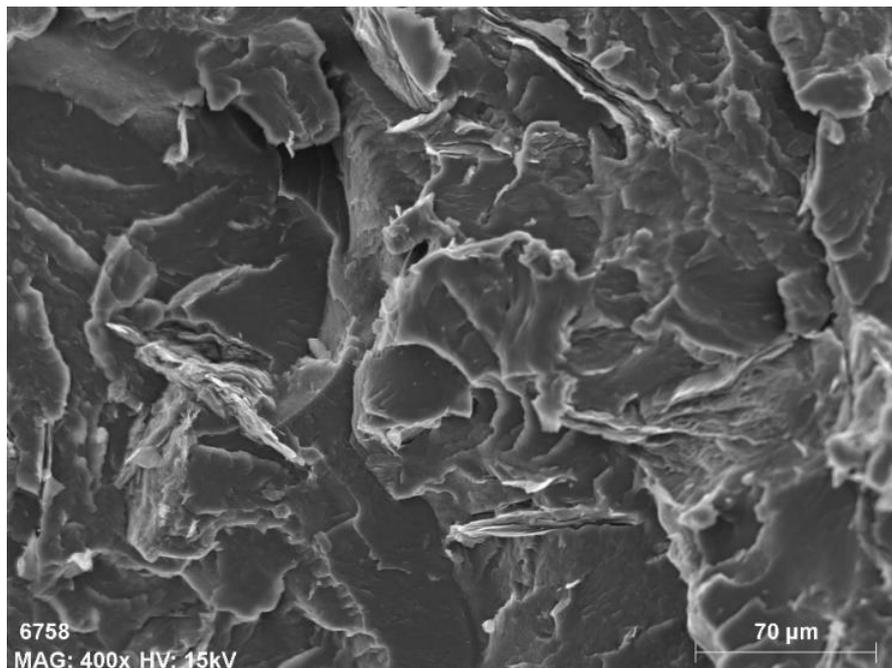


Figura 234. Micrografía de SEM del composite de PA6-10%_m GO1.

Cuando comparamos las micrografías de SEM del composite con un 1% de GO1 (diluido mediante un segundo proceso de extrusión) con las del concentrado o masterbatch preparado al 10%; se puede decir que en el caso de composite al 1%_m se aprecian algunos aglomerados, pero de menor tamaño (tanto en la dirección Z como en el plano XY) que en el caso del masterbatch al 10%. La

dilución y la segunda etapa de mezclado en estado fundido ayudan a mejorar la dispersión y evitan, al menos en parte, la reaglomeración.

En ambos casos, tanto en el masterbatch al 10% como en el composite al 1%, no se aprecia una reducción significativa del tamaño lateral del GO1, por lo que no se observa que los elementos de husillo rompan el material (efecto tijera) durante las etapas de procesado.

El composite de GO1 al 1% muestra una mejor dispersión que la obtenida en la primera etapa de mezclado (GO1 al 10%) posiblemente gracias al segundo paso por la extrusora y la menor concentración en el composite; observando láminas sueltas de GO1.

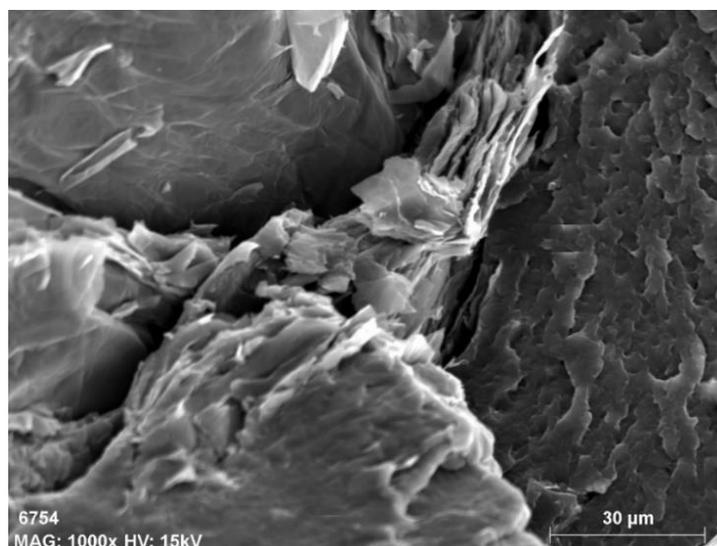


Figura 235. Micrografía de SEM del composite de PA6-10%_m GO1.

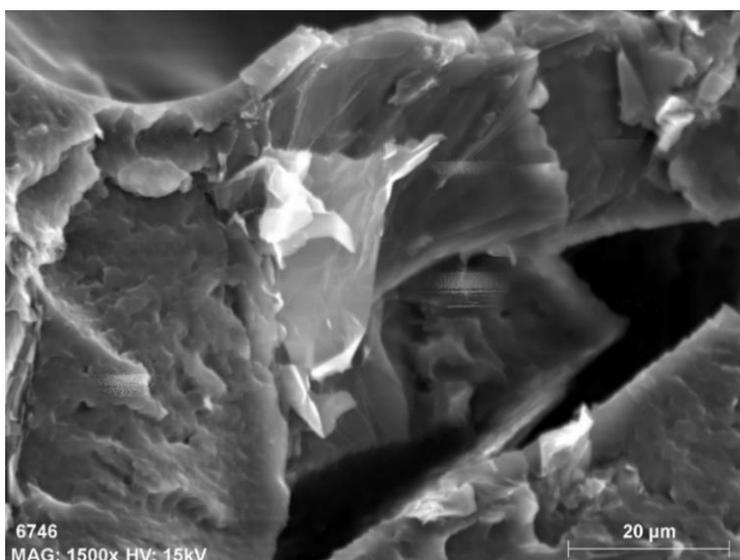


Figura 236. Micrografía de SEM del composite de PA6-1%_m GO1.

ÍNDICE DE FLUIDEZ

Se ha medido el índice de fluidez (MFI) de los composites PA-GO1. Sorprendentemente y contrario al comportamiento de otros tipos de composites, el MFI se mantiene constante incluso con elevados porcentajes de carga. Esto podría ser debido a la disminución del peso molecular del polímero o a un efecto lubricante de óxido de grafeno, que se ha reducido.

Índice de Fluidez				
%_m GO1	Volumétrico (IFV)		Másico (IFM)	
	cm³/10min	% de variación	g/10min	% de variación
0	33	-	32,4	-
1	35,1	6,4	34,6	6,8
3	34,1	3,3	33,1	2,2
5	33,8	2,4	33	1,9
7,5	33,5	1,5	33	1,9
10	36,8	11,5	36,7	13,3

Tabla 35. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-GO1 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.

RESULTADOS DE ENSAYO A FLEXIÓN (ASTM D790-03)

Se ha estudiado, mediante el ensayo de flexión, el comportamiento de los diferentes nanocomposites. A continuación se muestran las gráficas tensión-deformación del ensayo de los nanocomposites de PA6-GO1.

FLEXIÓN PA6-GO1						
%_m GO1	Módulo Elástico	Rp₁	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm²	N/mm²	N	N/mm²	%	J
0	2597±145	92±3	150 ± 7	96±3	16,8±1,4	3,3±0,4
1	3039±54	105±6	158±9	107±7	14,6±5,2	3,1±1,3
3	3038±91	106±4	165±15	109±4	9,5±1,6	2,2±0,5
5	3004±103	106±3	168±7	110±4	7,0±1,6	1,5±0,5
7,5	2893±191	98±2	156±6	103±2	5,6±0,3	1,0±0,1
10	3056±98	96±3	150±7	102±4	5,8±0,8	1,1±0,2

Tabla 36. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-GO1.

FLEXIÓN PA6-GO1 (%)						
% _m GO1	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	-	-	-	-	-	-
1	17	14	5	11	-13	-6
3	17	15	10	14	-43	-33
5	16	15	12	15	-58	-55
7,5	11	7	4	7	-67	-70
10	18	4	0	6	-65	-67

Tabla 37. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-GO1, con respecto al polímero virgen.

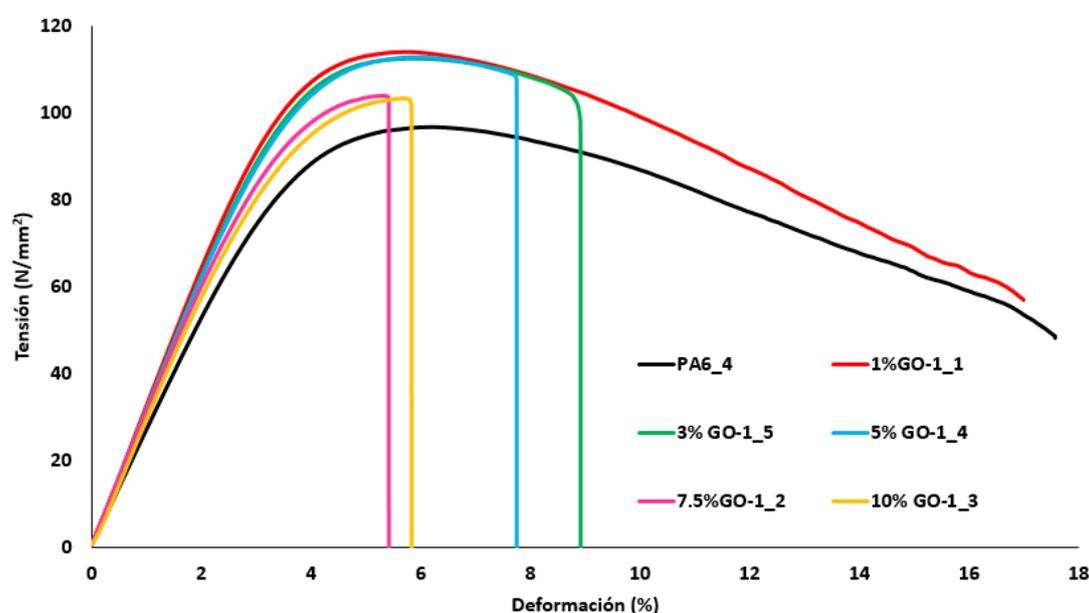


Figura 237. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de la PA6 y los composites de GO1.

Todas las formulaciones testadas han logrado aumentos en el módulo y en los valores de resistencia y fuerza máximas; comparado con el polímero virgen. Sin embargo, en cargas superiores al 1% se observa una disminución en los valores de elongación en el punto de rotura y energía; mientras que el composite al 1% se mantiene en el rango de la PA6 virgen, como se observa en la Figura 237 y Figura 238 y Tabla 36 y Tabla 37.

El composite al 3% de carga es el que presenta el mayor aumento de módulo y resistencia al mismo tiempo, como muestra la Figura 238. Sin embargo, la

disminución de la elongación y energía (más de un 30% en ambas propiedades) es mayor a la observada para el composite al 1% (13% y 6%, respectivamente).

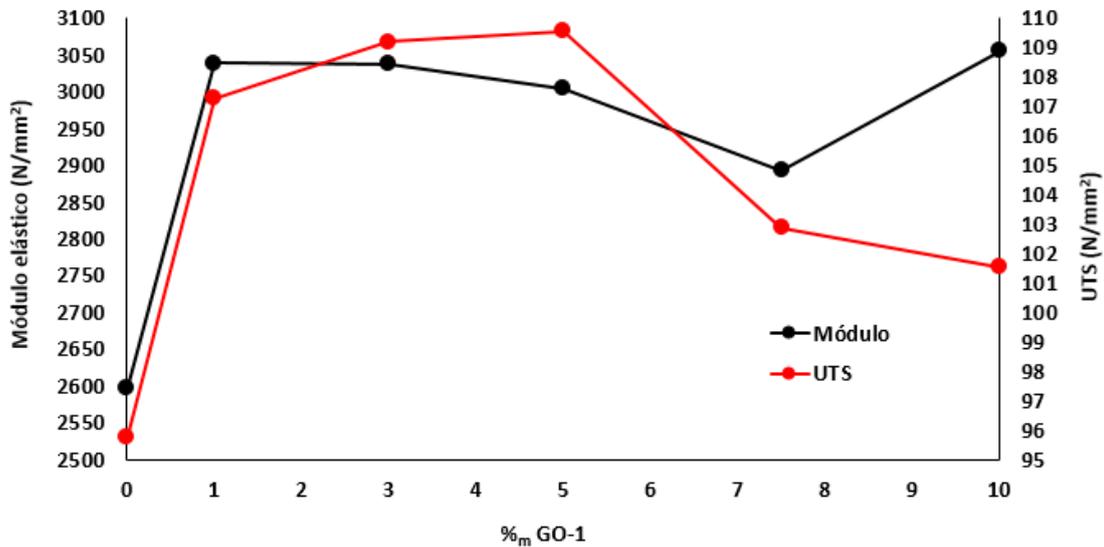


Figura 238. Representación gráfica de los valores de módulo y resistencia máxima en el ensayo de flexión para la PA6 y los composites de GO1.

La disminución de la elongación ha sido descrita y atribuida a efectos como una mayor aglomeración de la carga.^{209,258}

Hay que destacar aumentos en el módulo y el valor de UTS del alrededor del 15% en los composites de 1, 3 y 5% de carga. Este hecho es especialmente relevante para el desarrollo de nuevas aplicaciones técnicas de la PA6. Hay que destacar que en muchas aplicaciones, la PA6 se refuerza con fibra de vidrio para lograr la mejora de sus propiedades mecánicas.³²¹

RESULTADOS DE ENSAYO A TRACCIÓN (ASTM D638-10)

Los resultado del ensayo de tracción muestra mayor variabilidad que en el caso de flexión, tanto en los composites como en la PA6 virgen.

Tal y como se muestra en Figura 239, Tabla 38 y Tabla 39; en todos los composites de PA6-GO1 se produce una disminución significativa de la elongación y la energía; a excepción del composite al 1%_m, que mantiene una elongación similar al material de partida. A medida que aumenta el porcentaje de carga, se obtienen menores valores de ambas propiedades.

En todas las formulaciones se observa un aumento del módulo entorno al 20%, con respecto de la poliamida virgen. Sin embargo, solamente en los composites que presentan menor carga (1% y 3%) se muestra también un incremento en la resistencia máxima, aproximadamente en un 15% (ver Figura 240); y la fuerza máxima en un 5% (Tabla 39).

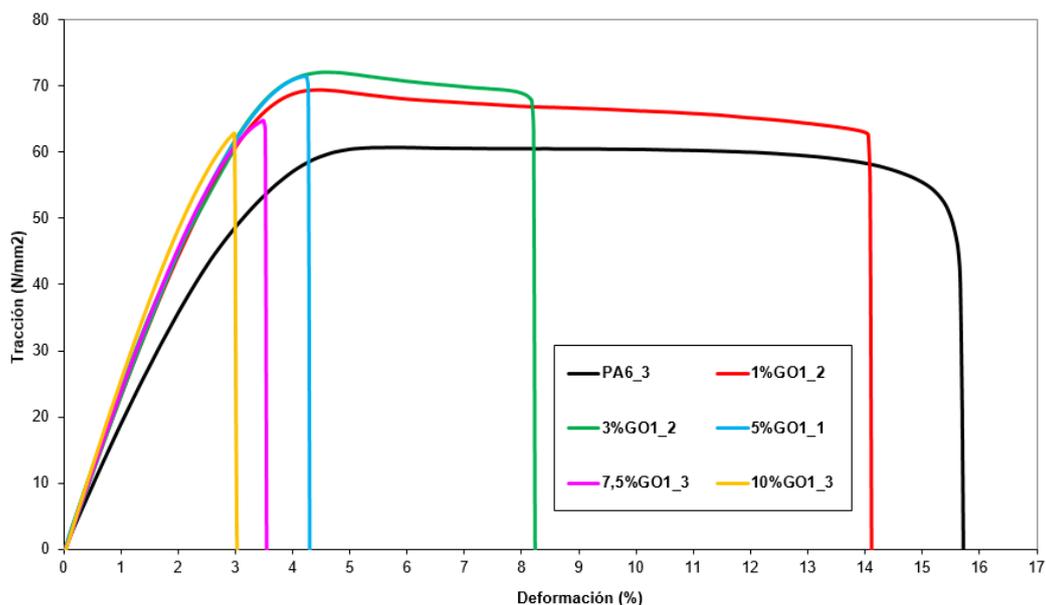


Figura 239. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de la PA6 y los composites de GO1.

TRACCIÓN PA6-GO1					
% _m GO1	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2086±190	1218±70	63±4	8,3±4,8	7,4±5,3
1	2546±152	1267±78	72±5	8,7±4,0	4,6±2,4
3	2524±80	1276±91	70±7	4,9±2,1	2,2±1,4
5	2514±149	1129±180	62±10	3,1±0,9	1,1±0,5
7,5	2491±174	1028±136	59±6	3,0±0,5	0,9±0,3
10	2443±150	960±118	54±7	2,7±0,4	0,8±0,2

Tabla 38. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de composites de PA6-GO1.

TRACCIÓN PA6-GO1 (%)					
% _m GO1	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
0	-	-	-	-	-
1	22	4	15	4	-37
3	21	5	12	-41	-70
5	21	-7	-2	-63	-85
7,5	19	-16	-6	-63	-87
10	17	-21	-14	-67	-89

Tabla 39. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de composites de PA6-GO1, con respecto al polímero virgen.

El contenido de óxido de grafeno produce una rigidización de la PA6; este comportamiento, que se ha observado también en los ensayos de flexión, se debe a que las cadenas poliméricas tienen menor libertad para moverse. Este efecto ha sido observado en otras cargas empleadas (como MMT) para mejorar las propiedades mecánicas, suponiendo puntos de nucleación/rigidización.³²²

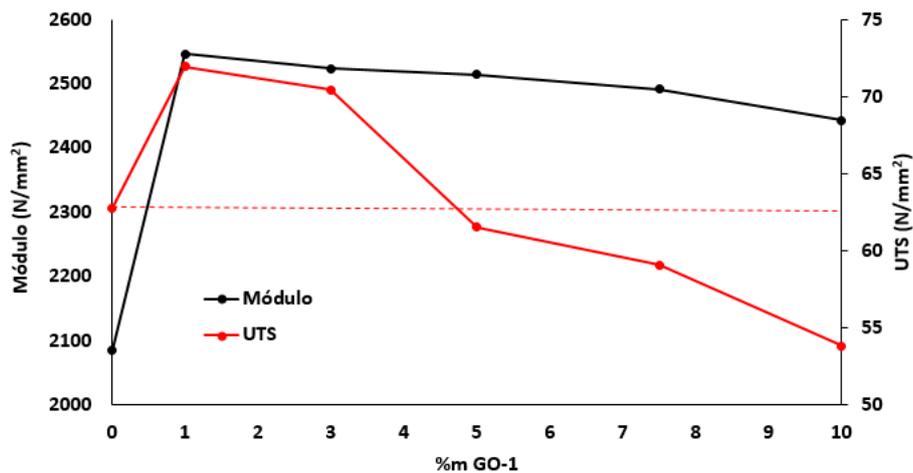


Figura 240. Representación gráfica de los valores de módulo y resistencia máxima en el ensayo de tracción para la PA6 y los composites de GO1.

En estos composites no se obtiene conductividad térmica ni eléctrica; ya que el óxido de grafeno contiene un alto porcentaje de oxígeno y no es un material conductor, pese a que el GO haya sufrido un proceso de reducción durante la extrusión, como se observa mediante DRX. Las medidas de resistencia eléctrica están en el orden del valor de resistencia eléctrica del polímero virgen ($\sim 10^{12}$ ohmios/m).

4.2.2. Composites PA6-G3 (func-rGO1)

Se han caracterizado los composites de PA6 con G3, que es un óxido de grafeno reducido y funcionalizado con moléculas de (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES). Como se ha comentado, la funcionalización de grafeno con grupos que incrementen la interacción con la matriz es una estrategia que puede utilizarse para lograr un mejor comportamiento mecánico de los composites; gracias a la mejor interacción matriz-GRM.

DRX

Se ha estudiado mediante DRX y SEM los composites (se emplean las probetas preparadas para en el ensayo de tracción) para determinar la estructura cristalina y estudiar la distribución de la carga.

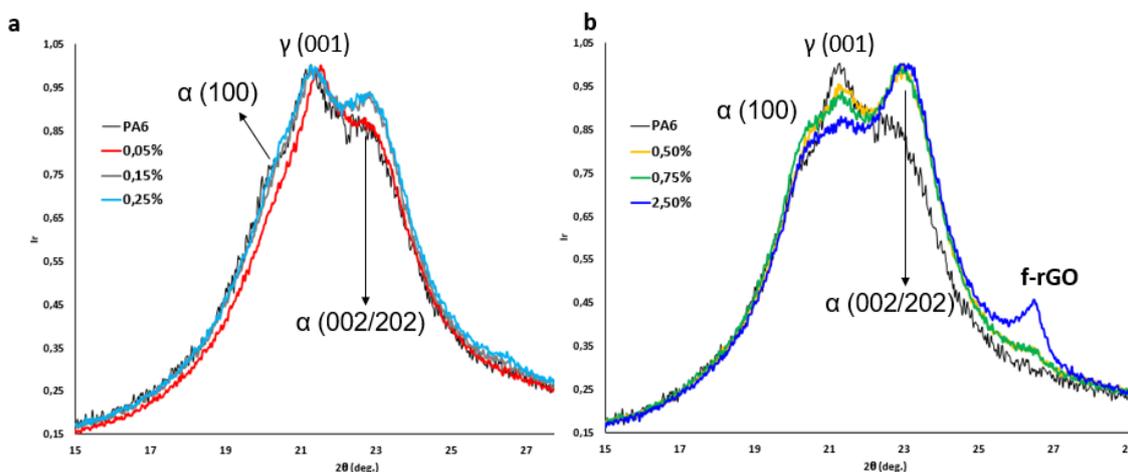


Figura 241. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G3; a) porcentajes de carga hasta 0,25%; b) porcentajes de carga superiores.

La Figura 241a muestra los difractogramas de RX de los composites PA6-G3 con los porcentajes de carga más bajos. Al compararlos con el de la matriz polimérica, se observa un difractograma muy similar en los composites con 0,05 y 0,15% m. Sin embargo, en el caso del composite con 0,25% m se aprecia un incremento del pico de difracción $\alpha(002)(202)$. El aumento de intensidad del pico $\alpha(002)(202)$ se observa en todos los composites de porcentaje de carga superior (Figura 241b), donde además se observa una progresiva disminución del pico $\gamma(001)$ al incrementar el contenido de G3. Los difractogramas indican que la adición de G3 a la PA6 provoca un aumento de

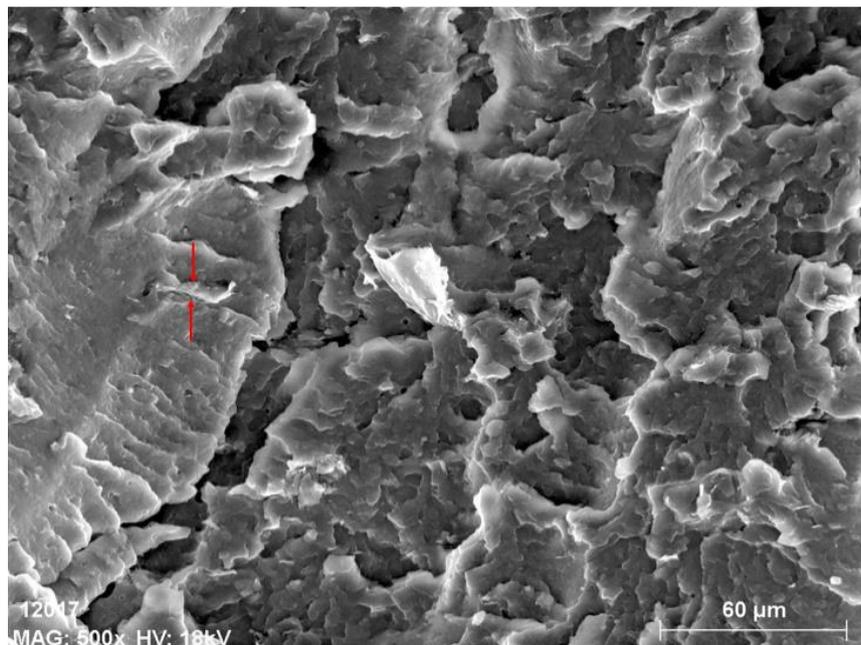
la fase cristalina α y una disminución de la γ ; similar a lo observado en los composites de PA6-GO1(Figura 233).

El pico de difracción en posición $26,5^\circ$ de 2θ sólo se observa como un pico ancho en el composite de mayor concentración de carga (2,50%*m*). En los composites de 0,50 y 0,75% se observa un pico, de intensidad muy baja. A porcentajes menores apenas puede distinguirse de la línea base. Este pico puede ser atribuido a la incorporación del G3, ya que aparece en la posición del pico (002), típica de los materiales grafénicos y su intensidad aumenta conforme lo hace el contenido en G3.

SEM

Después de someter a criofractura a los composites, se han adquirido imágenes mediante SEM con el fin de estudiar la dispersión de las láminas.

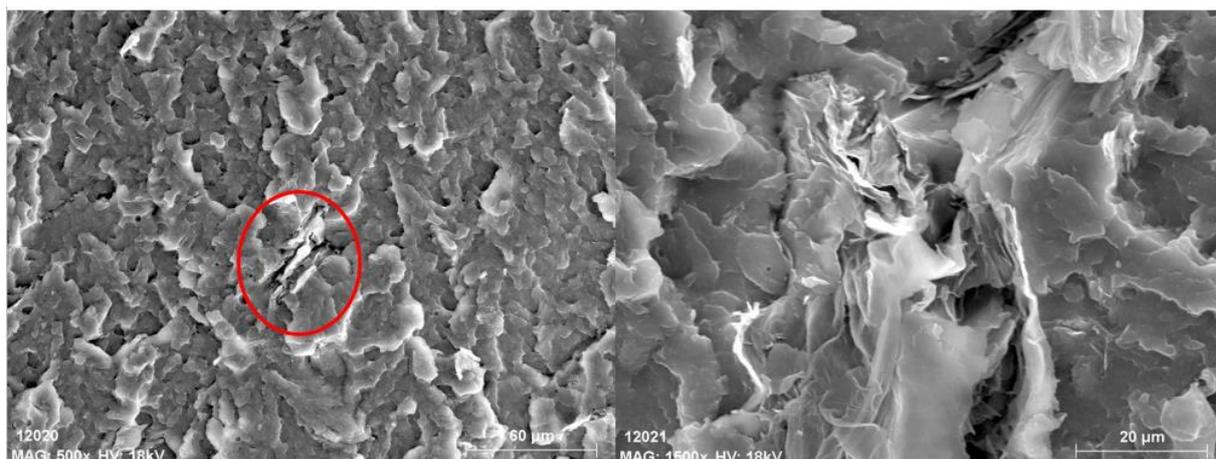
En el composite de mayor concentración de G3 (2,5%*m*) se ha observado solamente la presencia de algún agregado de material grafénico. La Figura 242 corresponde a una micrografía obtenida a baja magnificación, donde no se observan áreas de material reaglomerado. Se identifica en rojo la presencia de láminas de G3, de aproximadamente 30 μm de plano XY y significativamente menos de 1 μm de espesor.



*Figura 242. Micrografía de baja magnificación del composite PA6 y 2,50%*m* de G3.*

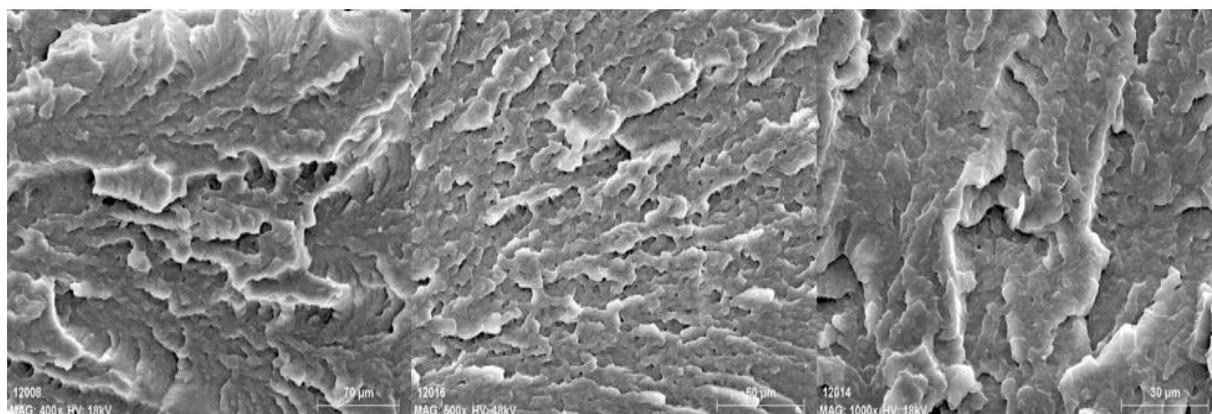
En la Figura 243a se detecta un aglomerado que podemos observar a mayor magnificación en la Figura 243b. Podríamos concluir que la interacción de G3 con la matriz polimérica es buena, ya que se puede observar una continuidad entre ambas fases y no se observan una tasa elevada de aglomerados.

La baja tasa de agregados de elevado tamaño y la compatibilidad con la matriz puede ser debido a los grupos funcionales que el G3 presenta.



*Figura 243. a) Micrografía de baja magnificación del composite PA6 y 2,50%*m* de G3, mostrando en rojo el área ampliada en la parte b).*

La Figura 244 muestra tres micrografías de SEM del composite con 0,05%*m* de G3. No se detecta ningún agregado a ninguna magnificación y en toda la muestra estudiada. Esto puede deberse al bajo contenido de GRM en este composite y a un grado de dispersión muy bueno.



*Figura 244. Micrografías del composite PA6 y 0,05%*m* de G3, adquiridas con diferente magnificación.*

ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez de los composites de PA6-G3 aumenta en más de un 40% en todos los porcentajes de carga estudiados, llegando a observarse un incremento de hasta 80% en el caso del composite al 0,75%_m. Este aumento tan elevado en el MFI puede deberse a un efecto plastificante o a una disminución de peso molecular del polímero (acortamiento de las cadenas).

En el caso del composite de mayor concentración (2,5%_m), preparado mediante una etapa de mezclado en fundido; el índice de fluidez aumenta aproximadamente un 45%; este aumento es menor que los que presentan las formulaciones de menor contenido de G3. Esto se relaciona con el aumento de masa en el concentrado o *masterbatch*, y con el aumento en la viscosidad al tener mayor número de láminas.

El aumento del MFI podría estar relacionado con la menor tasa de agregados observada en las imágenes de SEM de los composites de PA6-G3 con respecto a los que se han detectado en los composites de GO1 y G4.

Índice de Fluidez				
%_m G3	Volumétrico (IFV)		Másico (IFM)	
	cm³/10min	%	g/10min	%
0	33,0	-	32,4	-
0,05	57,0	72,7	54,6	68,5
0,15	51,4	55,8	51,3	58,3
0,25	52,7	59,7	51,3	58,3
0,50	56,2	70,3	54,7	68,8
0,75	59,4	80,0	57,5	77,5
2,50	48,0	45,5	46,5	43,5

Tabla 40. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G3 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.

RESULTADOS DE ENSAYO A FLEXIÓN (ASTM D790-03)

Se ha estudiado la resistencia a la flexión de los composites PA6-G3 de acuerdo con la norma ASTM D790-03.

En la Figura 245, correspondiente a las curvas tensión-deformación de varios composites de PA6 y G3 comparados con el material virgen sin reforzar, se

observa una clara diferencia entre el concentrado al 2,50% en peso y las diluciones a cargas inferiores.

Los composites de PA6-G3 no muestran aumento en el módulo elástico; por el contrario, se produce una disminución del mismo. Sin embargo, la fuerza y resistencia máximas que soporta el composite con un 2,5% de G3 son significativamente superiores (aumentando un 15 y 23%, respectivamente).

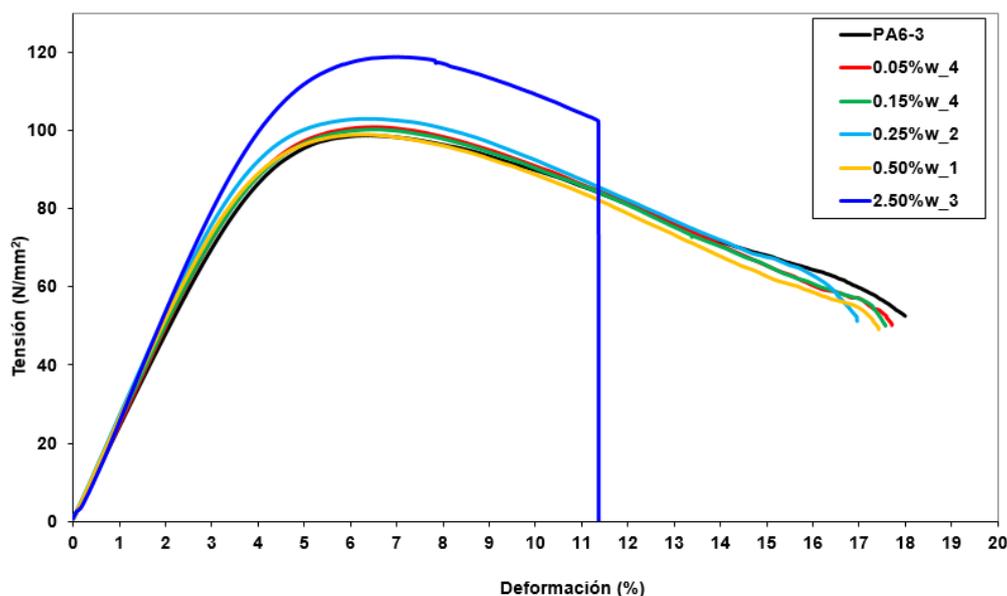


Figura 245. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de los composites de PA6-G3.

Como recogen las tablas (Tabla 41 y Tabla 42), no existe una variación importante en la resistencia a la flexión, salvo en el caso del composite de mayor concentración (2,5%).

FLEXIÓN PA6-G3						
% _m G3	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2597±145	92±3	150 ± 7	96±3	16,8±1,4	3,3±0,4
0,05	2402±282	94±5	152±11	98±6	16,8±1,3	3,3±0,3
0,15	2395±109	94±6	146±13	98±5	17,1±0,5	3,4±0,3
0,25	2504±107	96±4	152±6	100±3	16,7±1,2	3,4±0,3
0,50	2439±106	92±2	145±1,7	96±3	17,3±0,3	3,3±0,1
0,75	2284±96	85±2	134±6	89±2	16,9±0,5	3,0±0,1

2,5	2261±179	117±3	172±7	118±3	11,1±2,0	2,6±0,5
------------	----------	-------	-------	-------	----------	---------

Tabla 41. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G3.

FLEXIÓN PA6-G3 (%)						
% _{0m} G3	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%	%
0	-	-	-	-	-	-
0,05	-7,5	2,2	1,3	2,1	0,0	0,0
0,15	-7,8	2,2	-2,7	2,1	1,8	3,0
0,25	-3,6	4,3	1,3	4,2	-0,6	3,0
0,5	-6,1	0,0	-3,3	0,0	3,0	0,0
0,75	-12,1	-7,6	-10,7	-7,3	0,6	-9,1
2,5	-12,9	27,2	14,7	22,9	-33,9	-21,2

Tabla 42. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G3, con respecto al polímero virgen.

RESULTADOS DE ENSAYO A TRACCIÓN (ASTM D638-10)

Se ha estudiado el comportamiento de los composites de PA6 ante el esfuerzo de tracción (Figura 246).

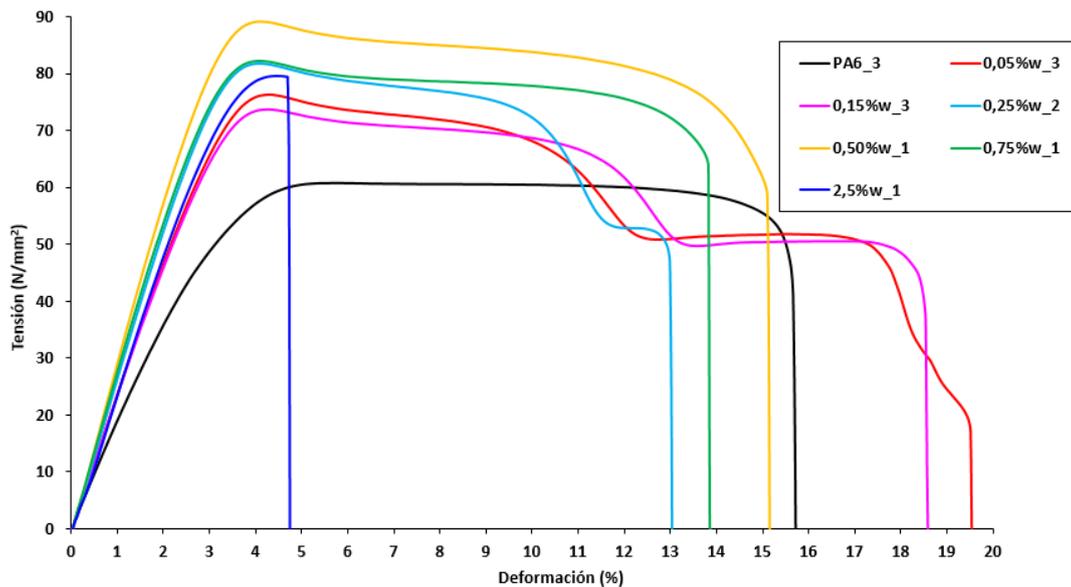


Figura 246. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de G3-PA6.

Los composites de G3 a bajas concentraciones de carga presentan un comportamiento, en cuanto al perfil de elongación, similar al de la PA6 sin reforzar; en los que se observa un máximo de resistencia y un comportamiento plástico.

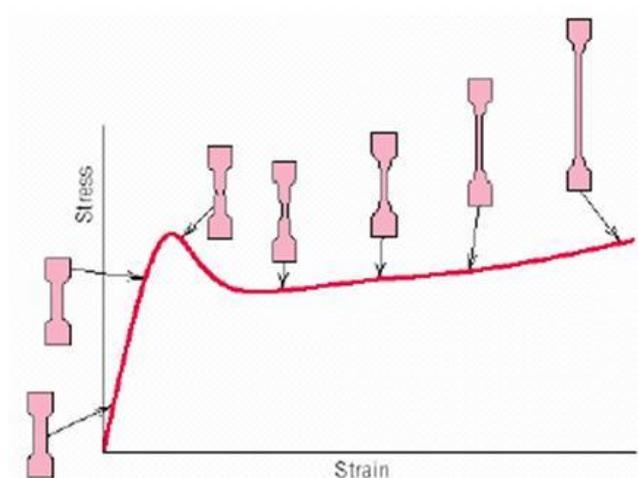


Figura 247. Representación gráfica de la formación del cuello durante el ensayo de tracción.

Las probetas de menor porcentaje de G3 (0,05 y 0,15%*m*) muestran una segunda región plástica debido a la formación de un cuello en el ensayo y al efecto plastificante de G3 a bajas concentraciones del mismo; por lo que la región de comportamiento plástico continua (Figura 247). En porcentajes de carga más elevados, este comportamiento no se observa.

Cabe destacar que en el composite de menor porcentaje de carga (0,05%) se produce un aumento significativo de todos los parámetros; logrando aproximadamente un aumento del 14% de fuerza máxima, un 23% de resistencia, un 15% en el valor del módulo de Young; 13% en la elongación hasta rotura y más de un 20% en la energía absorbida (ver Tabla 39). Los aumentos en los valores de elongación y energía pueden estar asociados con un efecto plastificante del G3 a muy bajas concentraciones, pero mejorando al mismo tiempo la resistencia. Esta dualidad puede estar asociada a una adecuada dispersión de G3 en la matriz y una buena interacción con la misma, gracias a los grupos funcionales con los que se ha funcionalizado el rGO.

El composite de mayor concentración (2,5% de G3) presenta una disminución de la elongación en el punto de rotura y energía entorno al 75%, como se observa en la Figura 246 y la Tabla 44. Este comportamiento puede estar relacionado con una reaglomeración de la carga en la matriz o a una dispersión no adecuada; sin embargo en las imágenes de SEM se ha observado una dispersión buena, con la presencia de muy pocos aglomerados. Este tipo de efectos han sido observados en otros tipos de composites.

Los composites con cargas intermedias (0,50 y 0,75%_m) presentan una disminución menos drástica de los valores de energía y elongación al punto de rotura (entre 13 y 25%; ver Tabla 44). En el composite al 0,50%_m de carga, tanto la resistencia máxima como el módulo de Young aumenta aproximadamente el 40%.

TRACCIÓN PA6-G3					
% _m G3	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2072±196	1241±118	62±7	17,3±6,0	9,8±2,3
0,05	2384±24	1411±34	76±1	19,6±4,5	11,8±2,3
0,15	2459±42	1345±67	75±1	16,9±7,9	9,9±4,6
0,25	2525±218	1384±54	77±4	13,5±2,0	8,2±1,2
0,50	2877±185	1302±55	86±3	13,1±1,8	8,1±1,1
0,75	2836±102	1264±13	81±3	14,4±1,4	8,5±0,9
2,5	2513±120	1395±30	79±2	4,2±0,4	2,0±0,3

Tabla 43. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D790-03) de composites de PA6-G3.

TRACCIÓN PA6-G3 (%)					
% _m G3	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%
0	-	-	-	-	-
0,05	15,1	13,7	22,6	13,3	20,4
0,15	18,7	8,4	21,0	-2,3	1,0
0,25	21,9	11,5	24,2	-22,0	-16,3
0,5	38,9	4,9	38,7	-24,3	-17,3
0,75	36,9	1,9	30,6	-16,8	-13,3
2,5	21,3	12,4	27,4	-75,7	-79,6

Tabla 44. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D790-03) de composites de PA6-G3, con respecto al polímero virgen.

4.2.3. Composites PA6-G4 (Ox-GIC)

Se ha caracterizado mediante SEM y DRX los composites preparados con G4, estudiando la distribución de la carga en la matriz y su estructura cristalina.

DRX

Los difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G4 se muestran en la Figura 248.

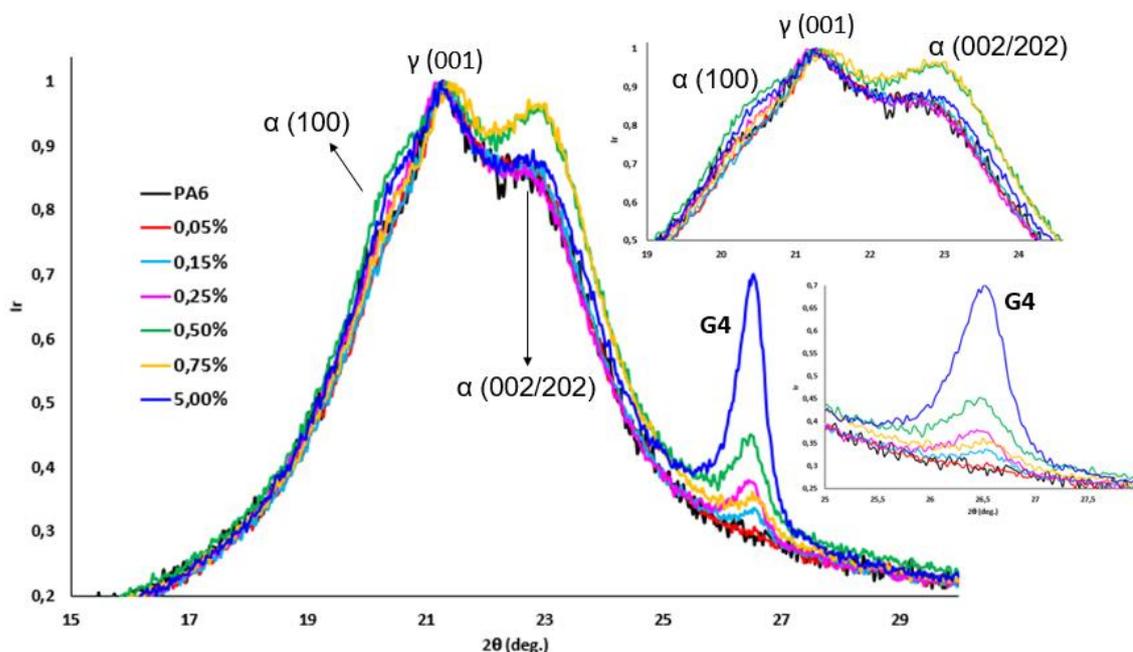


Figura 248. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G4 y la ampliación de las zonas donde aparecen los picos de difracción asignados a la PA6 y G4.

Cuando la carga de G4 es inferior a 0,50%_m, se observan los mismos picos de difracción, y de similar intensidad que el polímero virgen; con la excepción del pico situado a 26,5° de 2θ, correspondiente a la difracción de los materiales gráficos (002), y que aparece a partir del 0,25%_m de G4.

En los composites con 0,5 y 0,75%_m de G4 se observa un patrón de difracción distinto. Se mantiene el pico de difracción γ (001), como el más intenso y se produce un aumento en el pico de difracción α (002/202), observándose también un pequeño aumento del pico α (100).

En el caso del concentrado al 5%_m se aprecia el leve aumento del pico α (100) pero no crece el pico α (002)(202); mostrando la misma intensidad que la

poliamida virgen. Hay que recordar que el composite al 5% en peso es el concentrado y que ha sido preparado por una sola etapa de mezclado en fundido; a diferencia del resto de composites, que han sufrido una segunda fase de mezclado en fundido. Lo que podría inducir diferencias en su estructura cristalina.

Como se ha observado en los composites de óxido de grafeno (GO1) y rGO funcionalizado (G3), el pico α (002/202) es el más importante.

SEM

La Figura 249 muestra el composite de mayor concentración de G4 (5%) en la matriz de PA6 tras criofractura. En la Figura 249a se observan agregados de diverso tamaño; el de mayores dimensiones está compuesto por varias láminas de G4 de tamaño lateral superior a $60\ \mu\text{m}$ (ver cuadrado rojo) y espesor muy elevado ($\sim 50\ \mu\text{m}$).

La Figura 249b muestra esta zona bajo mayor magnificación; observando que se trata de varias láminas dispuestas en diferente orientación y no orientadas en el plano XY; como ocurre en otros GRMs.

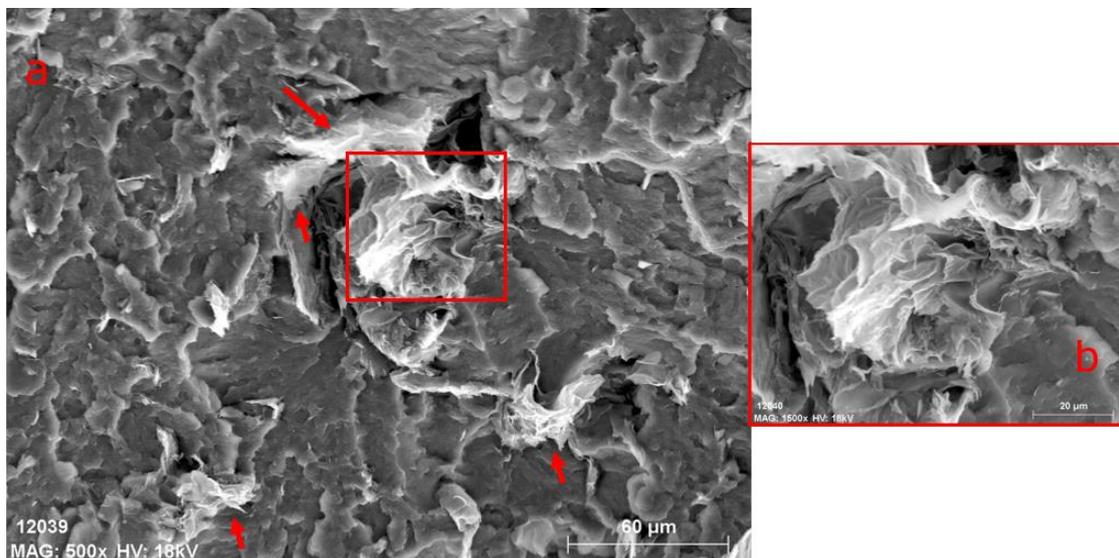


Figura 249. Micrografías de SEM del composite PA6-5%_m G4: a) baja magnificación, b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.

En la Figura 249a también aparecen, indicados mediante flechas rojas, otras zonas con aglomerados de G4 de menor tamaño lateral ($\sim 30 \mu\text{m}$) y espesor en el eje Z inferior a $1 \mu\text{m}$.

En la Figura 250, que corresponde a otra zona del composite al 5%_m de G4, se observa la presencia de algunos aglomerados, aunque también cabe destacar la continuidad de la interfase entre el G4 y la matriz.

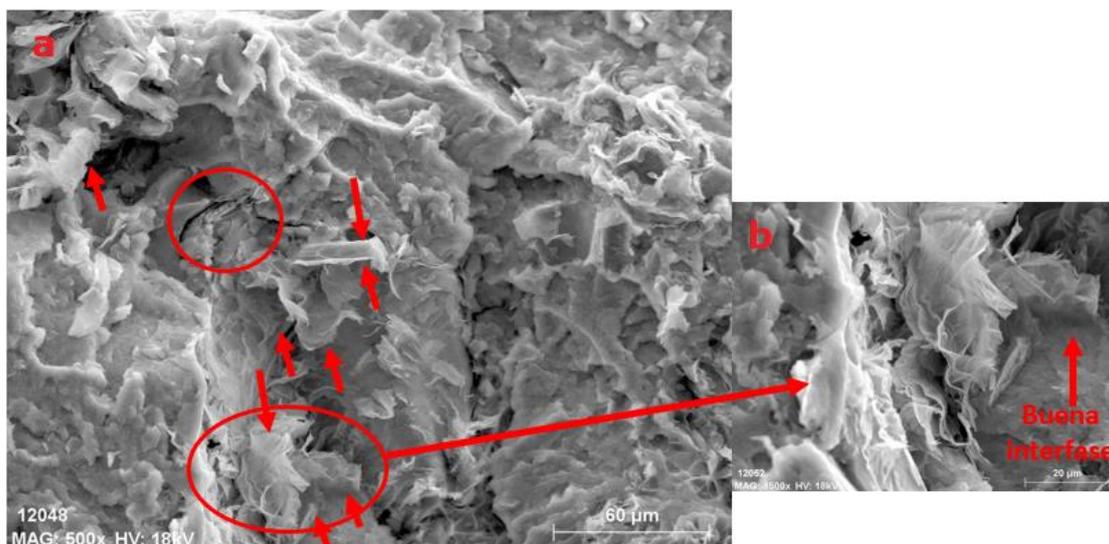


Figura 250. Micrografías de SEM del composite PA6-5%_m G4: a) baja magnificación, b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.

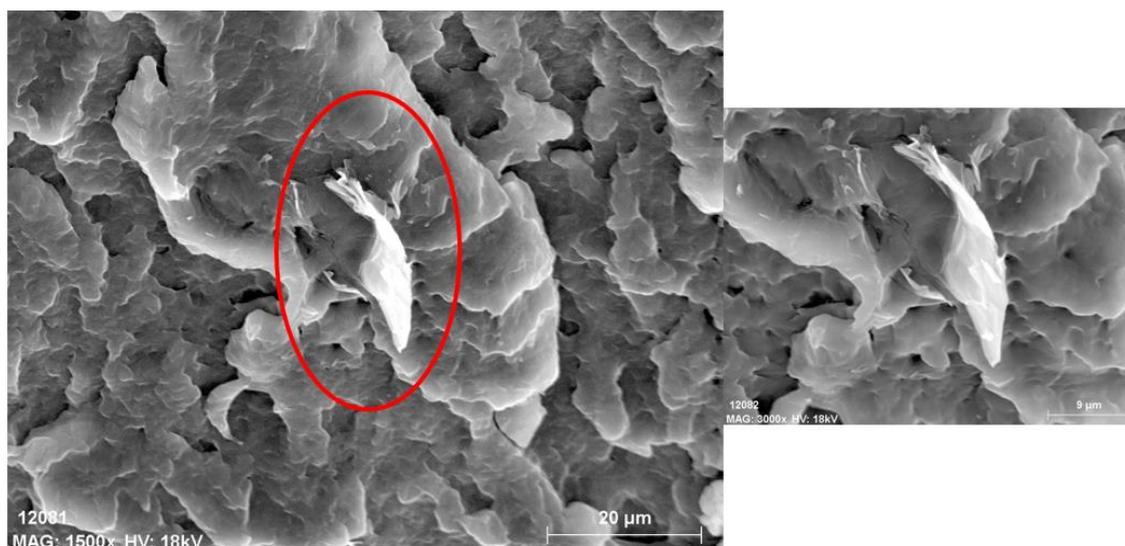


Figura 251. Micrografías de SEM del composite PA6-0,05%_m G4: a) magnificación media b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.

En la Figura 251 se muestra una zona del composite con 0,05%_m de G4 bajo diferente magnificación; observándose un pequeño aglomerado formado por partículas de G4 aglomeradas en la dirección del plano XY. El tamaño lateral de este agregado es significativamente menor al del G4 antes de ser procesado; por lo que la cizalla aplicada durante las fases de extrusión ha podido romper el plano (efecto tijera). También podría apreciarse una buena interfase con la matriz; lo cual podría estar relacionado con las mejoras mecánicas obtenidas.

ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez de los composites de PA6-G4 es superior al del polímero virgen en todas las formulaciones estudiadas; observándose el máximo entre 0,25 y 0,75%_m. Esto puede relacionarse con el efecto lubricante de los materiales grafénicos. El MFI del *masterbatch* o concentrado con 5%_m es inferior al del resto de composites, probablemente debido al incremento de la carga, que aumenta la viscosidad; aunque se mantiene un 10% superior al del polímero virgen.

Índice de Fluidez				
% _m G4	Volumétrico (IFV)		Másico (IFM)	
	cm ³ /10min	%	g/10min	%
0	33,0	-	32,4	-
0,05	46,3	40,3	45,2	39,5
0,15	47,3	43,3	46,5	43,5
0,25	47,3	43,3	45,8	41,5
0,50	48,1	45,8	44,7	38,0
0,75	47,0	42,5	46,0	41,8
5	36,8	11,5	35,7	10,3

Tabla 45. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G4 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.

RESULTADOS DE ENSAYO A FLEXIÓN (ASTM D790-03)

Como se observa en las Tabla 41, Tabla 42 y Figura 252, el empleo de G4 en PA6 no permite aumentar el valor del módulo elástico en el ensayo de flexión. A concentraciones bajas se mantiene similar a la PA6 virgen, con una ligera pérdida entre un 2 y un 10%. Al aumentar el contenido de G4, incluso en

concentraciones moderadas, y especialmente por encima de 0,25%; la disminución es mayor, hasta un 16%.

Al aumentar el contenido de G4, la energía y la elongación disminuyen (más de un 50% para el concentrado al 5%), de manera similar a lo que ocurre en los composites de otros GRMs.

No se aprecian modificaciones significativas en el resto de parámetros obtenidos del ensayo de flexión de los composites frente a la PA6 virgen (ver Figura 252 y Tabla 46 y Tabla 47).

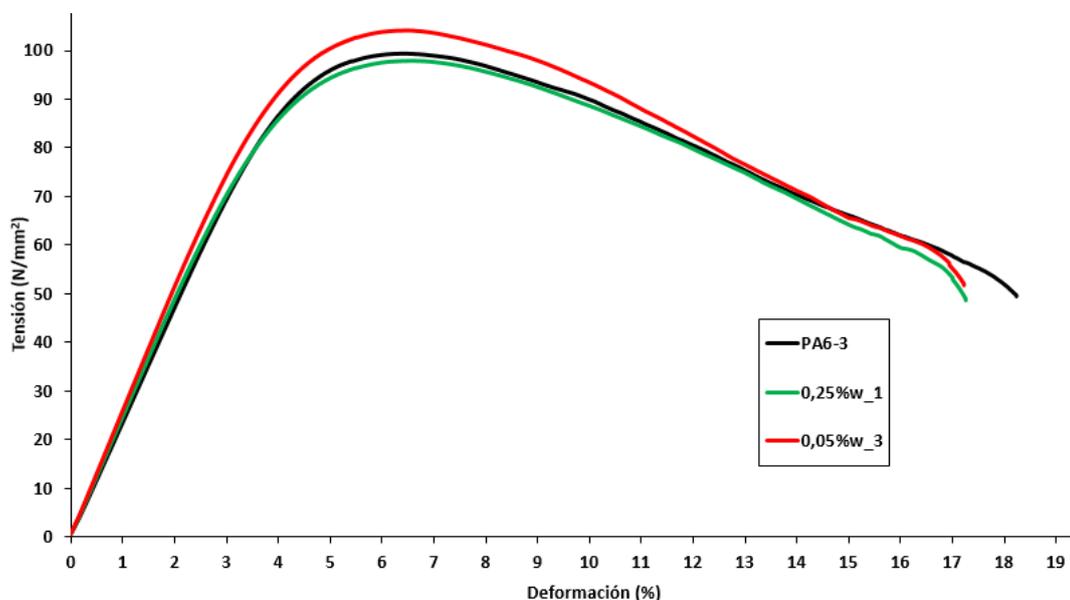


Figura 252. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de las formulaciones de G4-PA6 al 0,05% y 0,25%.

FLEXIÓN PA6-G4						
% _m G4	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2597±145	92±3	150 ± 7	96±3	16,8±1,4	3,3±0,4
0,05	2554±61	99±2	148±8	103±2	17,1±0,5	3,4±0,1
0,15	2356±120	91±4	138±9	95±4	17,1±0,3	3,2±0,2
0,25	2505±122	96±4	147±8	100±0,5	17,1±0,5	3,4±0,2
0,50	2398±48	88±2	140±7	93±2	17,5±0,5	3,2±0,2
0,75	2406±99	89±3	139±5	93±3	15,3±3	2,8±0,7
5	2169±140	101±3	148±7	102±3	8,3±0,7	1,6±0,2

Tabla 46. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G4.

FLEXIÓN PA6-G4 (%)						
% _m G4	Módulo Elástico	Rp ₁	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	-	-	-	-	-	-
0,05	-2	8	-1	7	2	3
0,15	-9	-1	-8	-1	2	-3
0,25	-4	4	-2	4	2	3
0,5	-8	-4	-7	-3	4	-3
0,75	-7	-3	-7	-3	-9	-15
5	-16	10	-1	6	-51	-52

Tabla 47. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G4, con respecto al polímero virgen.

ENSAYO A TRACCIÓN (ASTM D638-10)

La Figura 253 muestra las curvas tensión-deformación de los composites de PA6 y G4 a varios porcentajes de carga durante el test de tracción. Se observa una pérdida de la elongación en todas las formulaciones testadas. Esta pérdida de elongación es mayor al aumentar el contenido de material grafenoide en el composite.

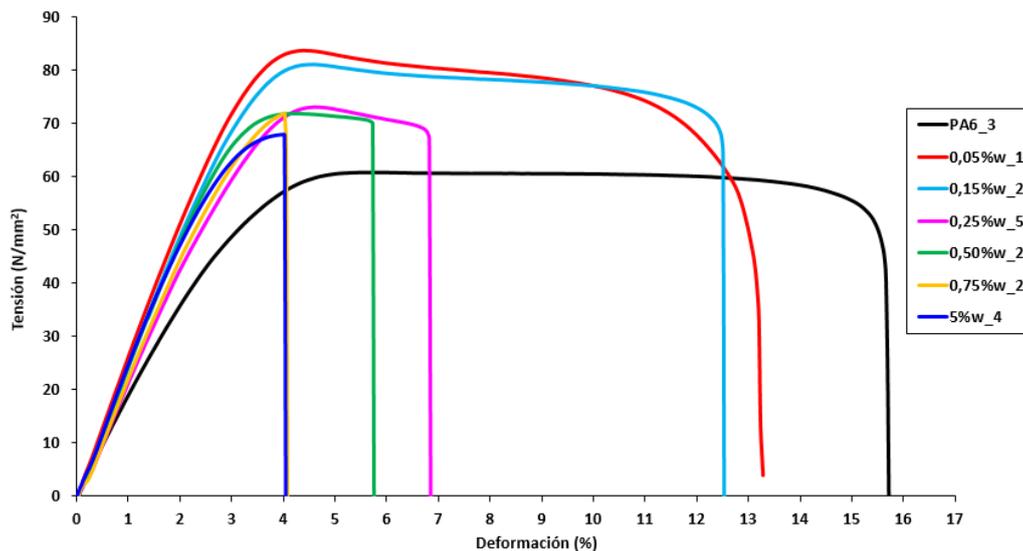


Figura 253. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G4 (bajas concentraciones).

Cabe destacar que la pérdida de elongación va acompañada de una disminución de la energía, excepto en el composite de más baja concentración

de G4; en el que se mantiene igual ($\sim 2\%$ de aumento) gracias al incremento en el módulo, cercano al 25%. La fuerza máxima aumenta aproximadamente un 20% y la resistencia máxima $\sim 30\%$, como recoge la Tabla 49.

TRACCIÓN PA6-G4					
% _m G4	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2072±196	1241±118	62±7	17,3±6,0	9,8±2,3
0,05	2580±73	1480±63	80±4	16,2±5,2	10,0±2,4
0,15	2475±114	1383±26	80±1	12,6±1,1	8,0±0,9
0,25	2411±75	1286±76	72±3	7,7±3,0	4,2±2,0
0,50	2582±104	1086±121	64±8	4,6±2,7	2,0±1,8
0,75	2541±176	1223±148	68±6	5,0±3,5	2,4±2,4
5	2643±61	1122±55	65±2	3,7±0,7	1,5±0,4

Tabla 48. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de compsites de PA6-G4.

TRACCIÓN G4 (%)					
% _m G4	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%
0	-	-	-	-	-
0,05	24,5	19,3	29,0	-6,4	2,0
0,15	19,4	11,4	29,0	-27,2	-18,4
0,25	16,4	3,6	16,1	-55,5	-57,1
0,5	24,6	-12,5	3,2	-73,4	-79,6
0,75	22,6	-1,5	9,7	-71,1	-75,5
5	27,6	-9,6	4,8	-78,6	-84,7

Tabla 49. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de compsites de PA6-G4, con respecto al polímero virgen.

En todos los composites aumenta el módulo en valores cercanos al 20%. Hay que destacar el aumento de la fuerza y resistencia máximas en los composites de 0,05 y 0,15%_m. Sin embargo, cuando aumenta el contenido de G4 por encima de 0,15%_m comienzan a disminuir los valores de ambos parámetros ($F_{m\acute{a}x}$ y $R_{m\acute{a}x}$) además de reducirse en mayor medida la elongación en el punto de rotura y la energía. Este comportamiento está relacionado con la presencia de aglomerados en el composite; que son más numerosos al incrementar la concentración de G4. La dispersión (además de la química de la superficie) siempre es clave, como ya se ha mencionado; pero especialmente con este

material grafénico, ya que su elevado tamaño lateral (mayor de $\sim 70\mu\text{m}$) puede provocar agregados de gran tamaño, que perjudican el comportamiento mecánico; como se ha observado mediante SEM.

Se observa un mejor comportamiento en concentraciones menores a $0,25\%_m$. Como refleja la Figura 254, el composite con $0,05\%$ en peso de G4 obtiene mayor valor de módulo y resistencia máxima y al mismo tiempo, mantiene la energía y la elongación en valores cercanos a los de la PA6 virgen.

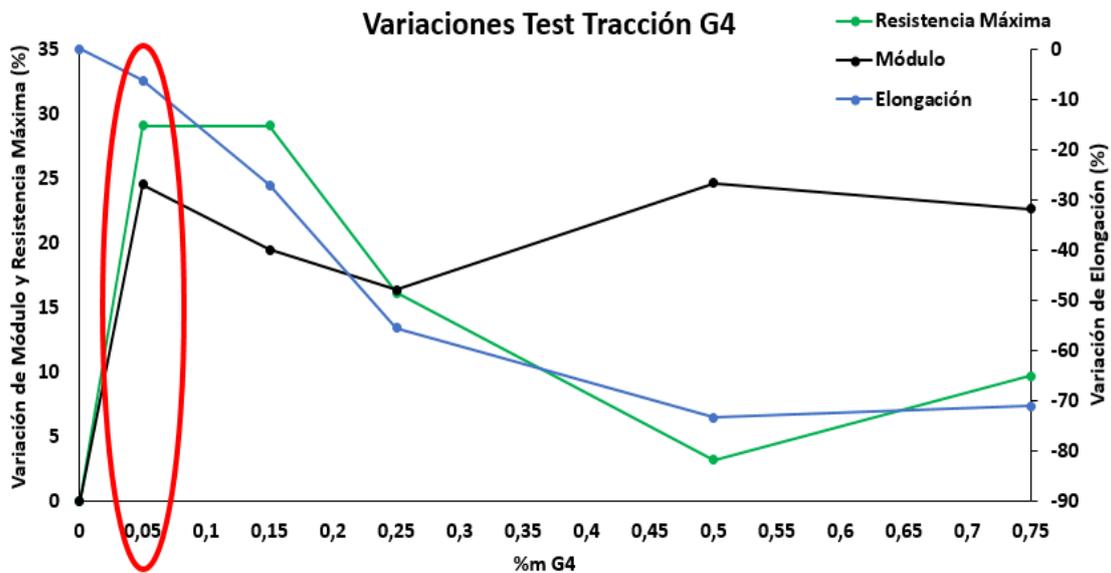


Figura 254. Representación gráfica de las variaciones (en porcentaje) de los valores medios de módulo, resistencia máxima y elongación en el punto de rotura obtenidos en el ensayo de tracción de los composites de PA6-G4. Se señala mediante el óvalo rojo la formulación que logra mejores resultados.

4.2.4. Composites PA6-G5 (LPE- $1\mu\text{m}$)

Teniendo en cuenta las características de G5, en especial su menor tamaño lateral y menor relación de aspecto (en torno a 300:1); el masterbatch preparado es de mayor concentración (15%) que en el caso de los anteriores materiales grafénicos. El mezclado entre el sólido y los pellets de PA6 es más sencillo por la mayor densidad aparente de G5 y se puede procesar un porcentaje mayor. De igual modo se ha procedido con el material G6, como se verá en el apartado 4.2.4. por tener características similares.

De igual manera que con el resto de GRMs, se ha procedido a caracterizar mediante DRX y SEM la estructura cristalina y la dispersión de la carga en la matriz.

DRX

Los difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G5 se muestran en la Figura 255 y Figura 256. En los composites con cargas bajas o medias (hasta el 5%_m) se aprecia un aumento de la intensidad del pico α (002)(202), siendo el pico de mayor intensidad; por encima de γ (001). El pico de difracción α (001) muestra una intensidad similar a la observada en la PA virgen.

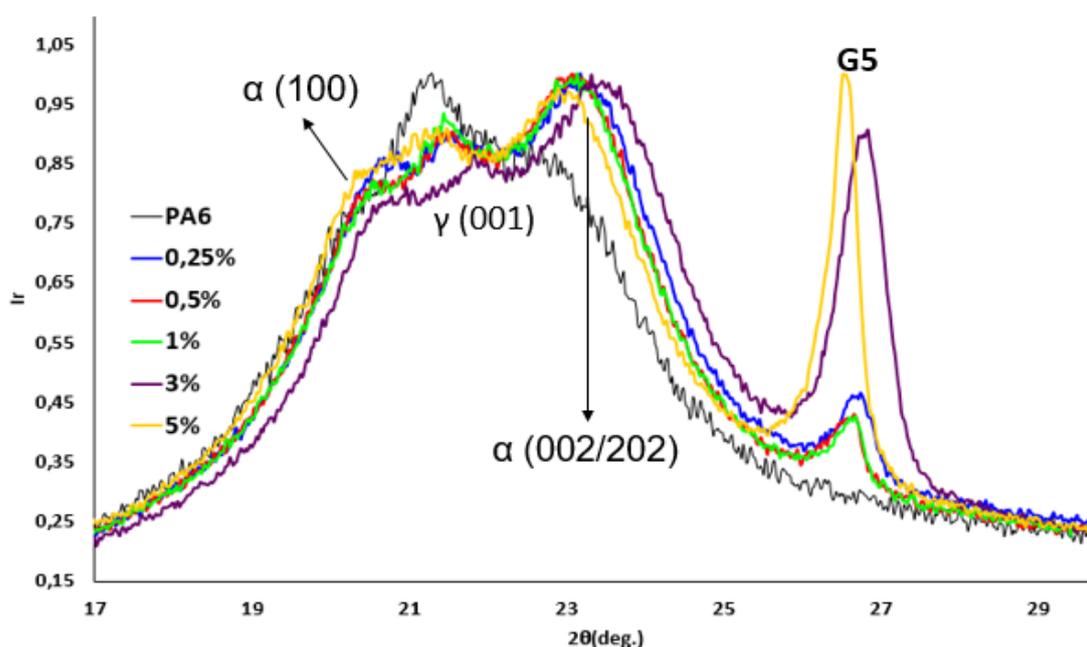


Figura 255. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G5 de porcentajes de carga inferior al 5%_m.

En la Figura 256 se observa que en los composites de porcentajes de carga altos, se mantienen los picos de la PA6 virgen, pero varía su intensidad; siendo en este caso el de mayor intensidad el pico α (002)(202) en vez de γ (001).

En todos los composites se puede observar el pico de difracción (002) correspondiente a los materiales grafiticos en posiciones de entre 26,5 y 26,8° de 2θ . La intensidad de este pico crece a medida que aumenta el contenido de G5, convirtiéndose en el pico de mayor intensidad a partir del 5%_m.

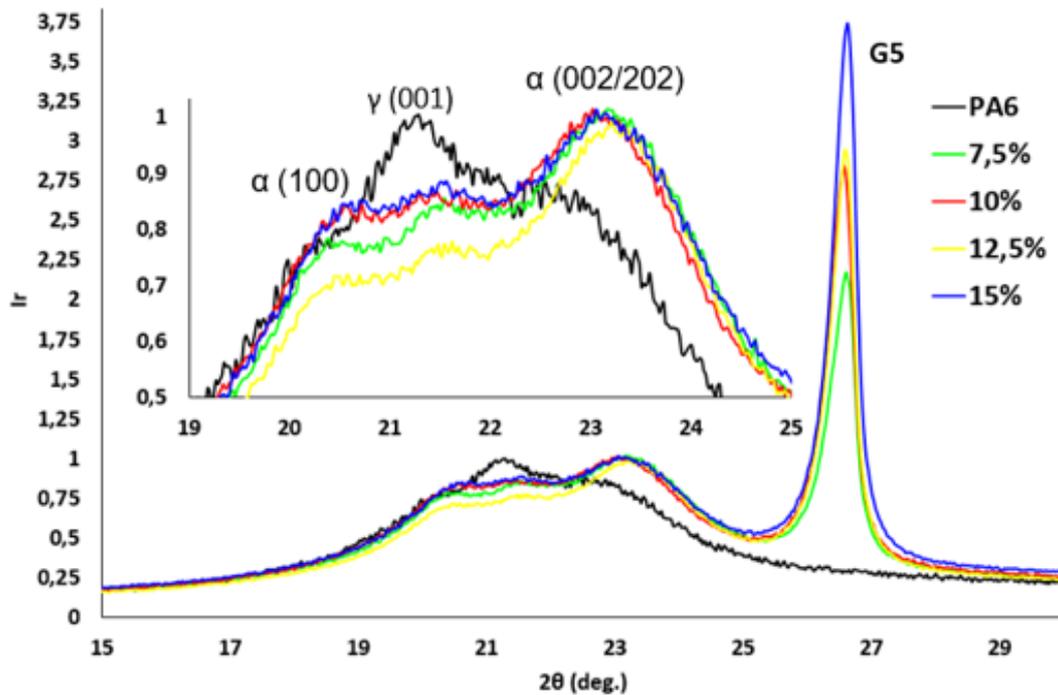


Figura 256. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G5 de porcentajes de carga superiores al 7,5%_m. Los difractogramas están normalizados al pico de intensidad máxima de la PA6, observándose el pico (002) es de mayor intensidad.

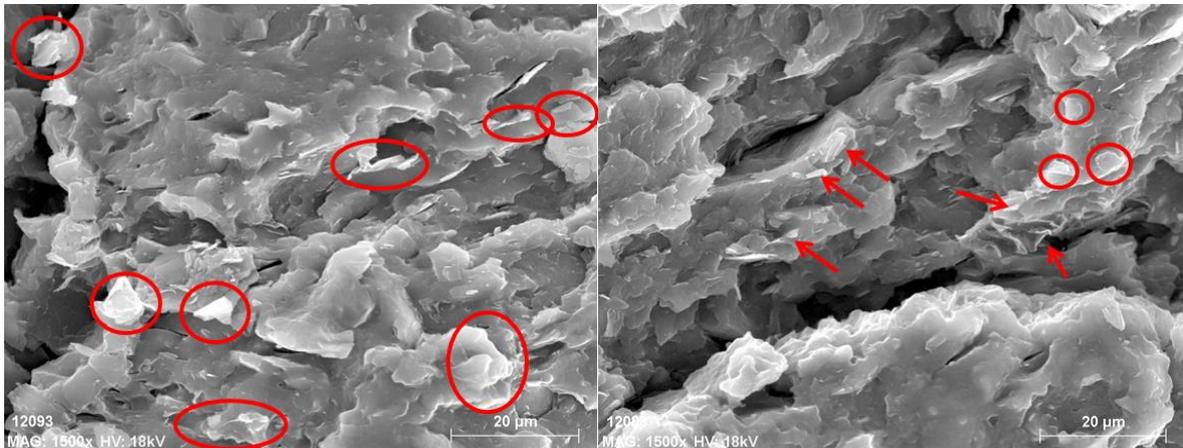
SEM

En la Figura 257, se muestran las micrografías de SEM correspondientes al composite de mayor concentración de G5 (15%_m), donde se observa una polidispersión en cuanto al tamaño lateral de las láminas; identificándose partículas de aproximadamente 1-3 μm , pero también otras de mayor tamaño. Esto indicaría que las láminas han sufrido un proceso de reaglomeración, que la cizalla del procesado en fundido no ha logrado desaglomerar; siendo las dimensiones de estos aglomerados mayores que el tamaño primario de G5.

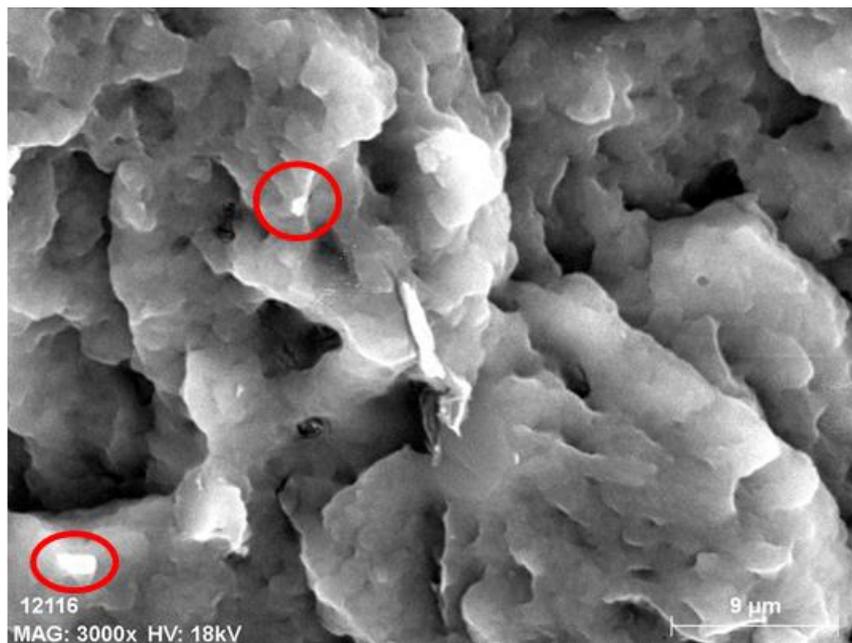
En la micrografía de la Figura 258 se muestra el composite de 0,25%_m de G5 a una magnificación de x1500; donde no se observa la presencia de agregados grandes.

Cuando se aumenta la magnificación, se observan partículas de entre 1-2 μm ; tamaño más cercano a las medidas de SEM obtenidas de la caracterización de una suspensión de G5; aunque mediante TEM su tamaño sensiblemente menor ($\sim 1 \mu\text{m}$). Podría concluirse que la segunda etapa de mezclado en fundido logra

romper, al menos parcialmente, los agregados de elevado tamaño que se observan en el composite de mayor concentración; preparado con una sola etapa de extrusión.



*Figura 257. Micrografías de SEM (magnificación x1500) del composite de PA6 y 15%*m* de G5.*



*Figura 258. Micrografías de SEM (magnificación x3000) del composite de PA6 y 0,25%*m* de G5.*

ÍNDICE DE FLUIDEZ

En los composites con G5 aumenta el índice de fluidez de la PA hasta porcentajes un porcentaje de carga del 7,50% en peso, como recoge la Tabla 50.

Índice de Fluidez				
% _m G5	Volumétrico (IFV)		Másico (IFM)	
	cm ³ /10min	%	g/10min	%
0	33,0	-	32,4	-
0,25	43,9	33	43,1	33
0,5	54,5	65	53,4	65
1	49,9	51	49,1	52
3	43,1	31	43,0	33
5	40,1	22	39,5	22
7,5	34,9	6	35,6	10
10	31,7	-4	32,7	1
12,5	31,3	-5	31,3	-3
15	24,2	-27	25,6	-21

Tabla 50. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G5 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.

El mayor aumento en el índice de fluidez lo presenta el composite al 0,50% de carga, con un 65% de incremento. Este efecto puede deberse a la capacidad de lubricación que presentan estos materiales grafénicos. Sin embargo, a porcentajes altos, la viscosidad aumenta, debido al efecto de la aglomeración del GRM; que se ha observado mediante imágenes de SEM (Figura 257). Hay que destacar que este material grafénico es un few/multilayer de grafeno pristino.

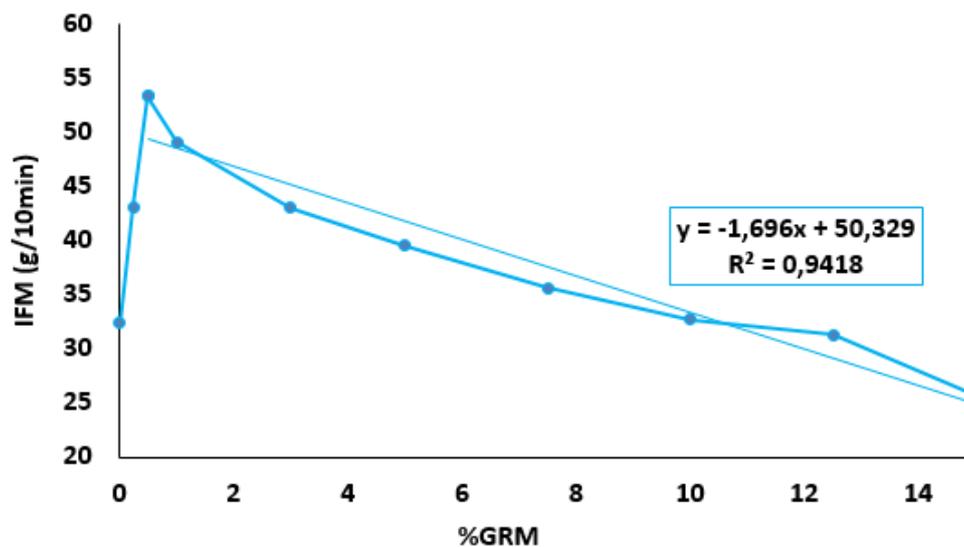


Figura 259. Representación gráfica de los valores de MFI y ajuste lineal para los valores de los composites de G5 (entre 0,50 y 15%_m).

RESULTADOS DE ENSAYO A FLEXIÓN (ASTM D790-03)

Los composites de PA6 con G5 presentan pequeños aumentos en el módulo de Young a los porcentajes de carga más bajos (0,25 y 0,50%), pero no mejoran otras características como la elongación en el punto de rotura o la resistencia máxima. Los mejores resultados en cuanto al módulo de Young se observan en los composites con más de un 7,5% de carga.

Como se observa en la Figura 260 y se recoge en la Tabla 52, los composites con un 10, 12,5 y 15% de G5 logran aumentar el módulo elástico en más de un 25%, respecto de la PA6. Los valores de fuerza y resistencia en el punto de rotura de estas formulaciones presentan ligeros aumentos, mientras que la elongación a ruptura y la energía disminuyen significativamente.

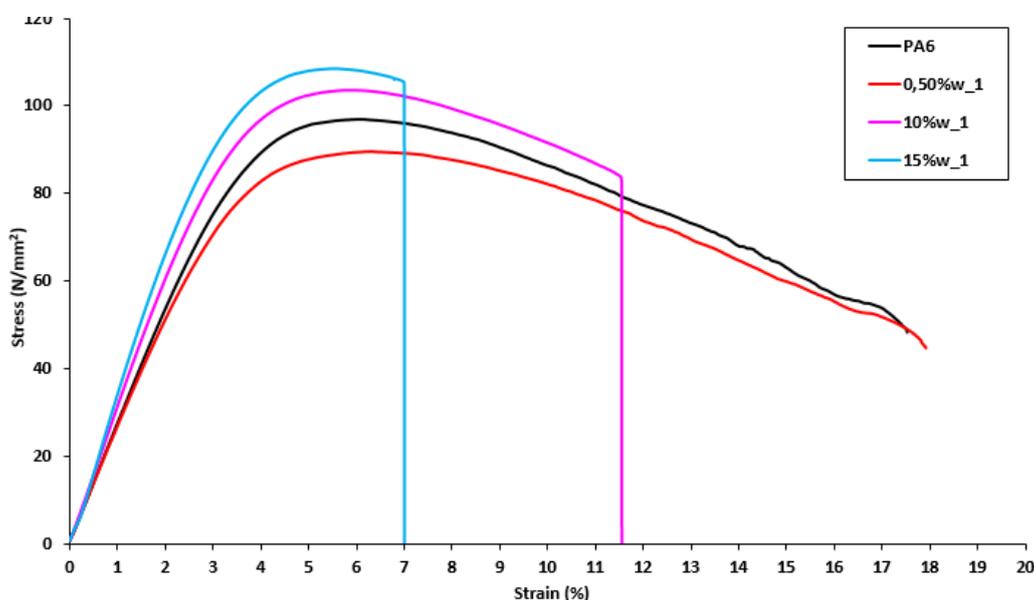


Figura 260. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G5.

FLEXIÓN PA6-G5						
% _m G5	Módulo Elástico	Rp ₁	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2597±145	92±3	150 ± 7	96±3	16,8±1,4	3,3±0,4
0,25	2705±184	92±5	141±8	96±5	16,3±2,6	3,1±0,5
0,5	2818±151	86±9	137±9	91±9	16,8±1,0	3,2±0,2
1	2514±95	74±6	118±9	78±5	14,7±3,5	2,1±0,7
3	2886±30	85±2	141±13	91±2	14,0±2,1	2,8±0,5
5	2737±87	77±4	126±5	82±3	7,9±1,3	1,3±0,2
7,5	2681±109	68±3	110±5	73±3	6,8±1,2	1,0±0,2
10	3253±143	98±1	157±3	104±1	10,7±1,0	2,4±0,3
12,5	3239±142	82±4	137±10	88±4	6,2±0,6	1,1±0,1
15	3350±141	98±5	153±4	103±4	6,4±0,5	1,3±0,1

Tabla 51. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G5.

FLEXIÓN PA6-G5 (%)						
% _m G5	Módulo Elástico	Rp ₁	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%	%
0	-	-	-	-	-	-
0,25	4	0	-6	0	-3	-6
0,5	9	-7	-9	-5	0	-3
1	-3	-20	-21	-19	-13	-36
3	11	-8	-6	-5	-17	-15
5	5	-16	-16	-15	-53	-61
7,5	3	-26	-27	-24	-60	-70
10	25	7	5	8	-36	-27
12,5	25	5	1	3	-60	-47
15	29	7	2	7	-62	-61

Tabla 52. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites PA6-G5, con respecto a la PA virgen.

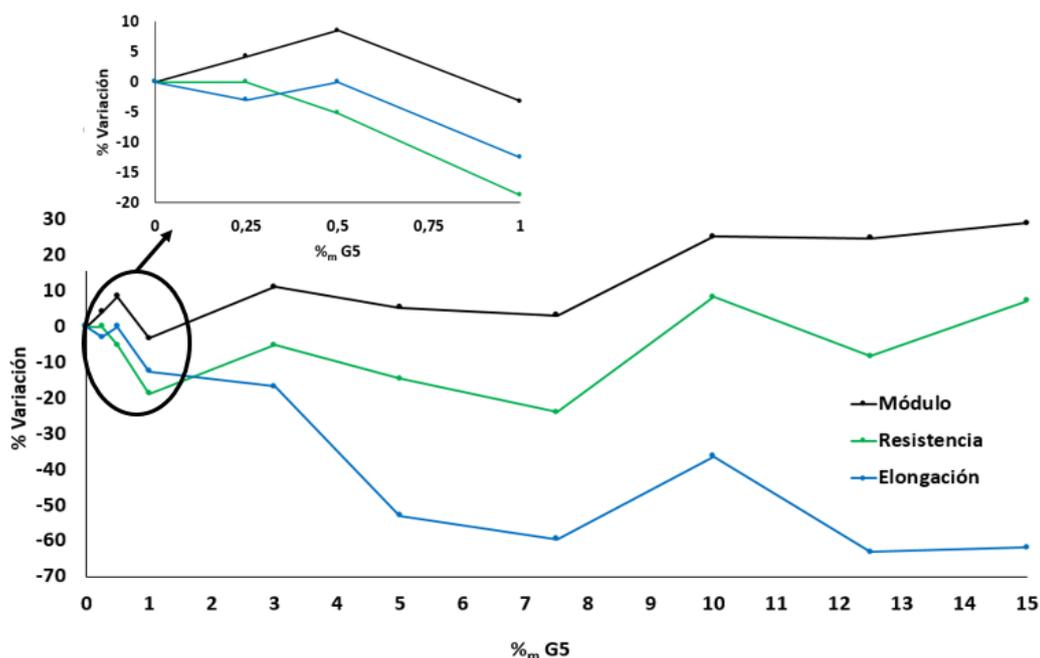


Figura 261. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G5, obtenidos en el ensayo de flexión. Se muestra una ampliación de los composites de menor porcentaje de carga.

RESULTADOS DE ENSAYO A TRACCIÓN (ASTM D638-10)

Todos los composites preparados con G5 han mostrado un aumento en el módulo elástico y la disminución de los valores de elongación en el punto de rotura y energía; como se aprecia para varias de estas formulaciones en la Figura 262 y en las Tabla 53 y Tabla 54.

La disminución de la elongación varía entre el 70 y 80%, y es prácticamente independiente respecto del contenido de G5; como se muestra en la Figura 263. Este comportamiento difiere de lo observado en otros composites con diferentes materiales grafénicos; en los que los valores de elongación y energía disminuyen en mayor medida al incrementar el porcentaje de carga.

El mayor aumento en el módulo de Young se observa en el composite con un 15%_m de G5 (superior al 50% respecto de la PA6 virgen). La resistencia máxima no muestra una tendencia clara, manteniéndose en el rango de la PA6 virgen (Figura 263).

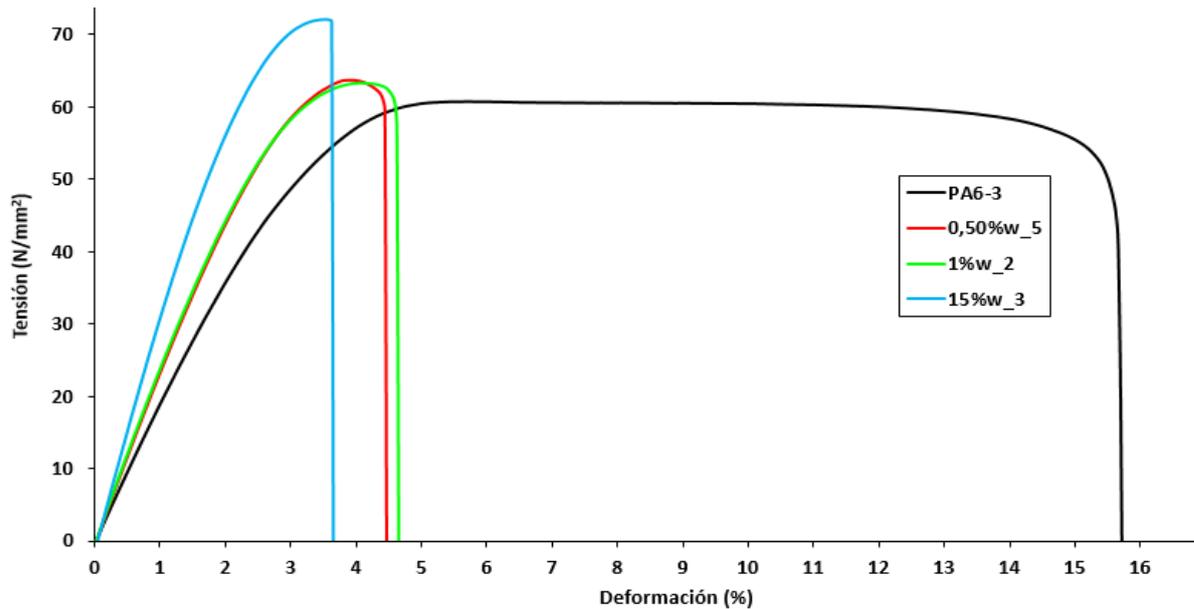


Figura 262. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G5; (representaciones de una curva).

TRACCIÓN PA6-G5					
% _{0m} G5	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2072±196	1241±118	62±7	17,3±6,0	9,8±2,3
0,25	2431±59	1298±35	66±1	5,6±3,7	2,6±2,5
0,5	2290±75	1132±84	61±3	5,3±2,9	2,2±1,9
1	2342±86	1082±44	62±1	4,8±0,2	1,9±0,2
3	2503±68	1255±23	67±1	5,9±1,5	2,8±1,0
5	2335±85	1091±75	58±2	4,0±0,7	1,4±0,4
7,5	2524±207	1075±155	57±8	3,4±0,6	1,2±0,4
10	2733±51	1284±53	69±3	4,1±0,9	1,9±0,6
12,5	2959±124	1128±40	59±3	3,3±0,3	1,1±0,2
15	3134±115	1188±92	67±4	3,3±0,4	1,3±0,3

Tabla 53. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de compsites de PA6-G5.

TRACCIÓN PA6-G5 (%)					
% _m G5	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%
0	-	-	-	-	-
0,25	17	5	6	-68	-73
0,5	11	-9	-2	-69	-78
1	13	-13	0	-72	-81
3	21	1	8	-66	-71
5	13	-12	-6	-77	-86
7,5	22	-13	-8	-80	-88
10	32	-9	-5	-76	-81
12,5	43	3	11	-81	-89
15	51	-4	8	-81	-87

Tabla 54. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de compsites de PA6-G5, con respecto al polímero virgen.

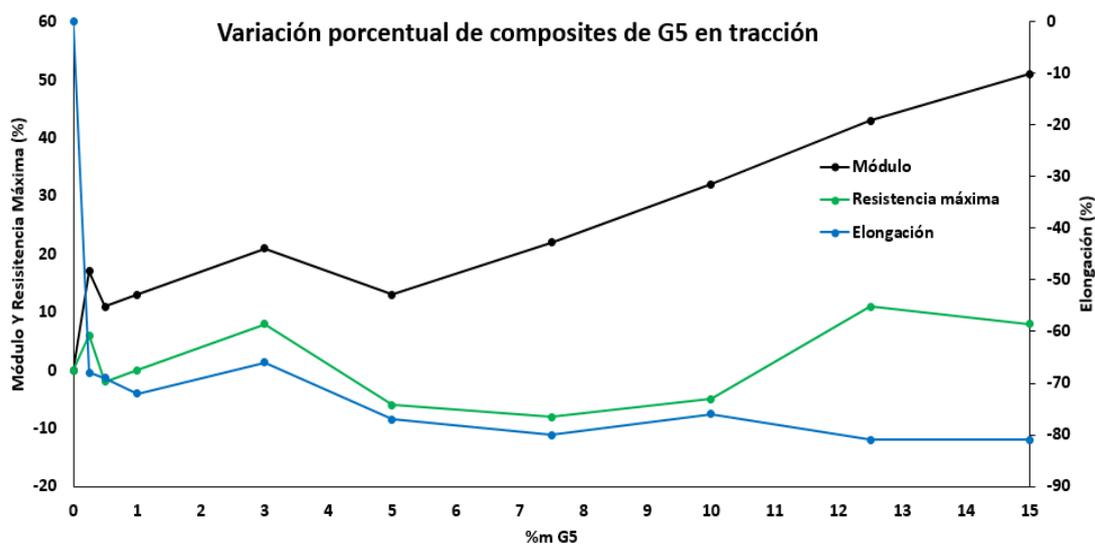


Figura 263. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los compsites de PA6-G5, obtenidos en el test de tracción.

4.2.5. Composites PA6-G6 (LPE 200nm)

Al igual que en el caso del G5, que también se ha obtenido mediante LPE, con G6 se prepara un composite de alta concentración (15%_m), que se emplea para realizar las formulaciones finales mediante dilución.

Cabe destacar que este material grafénico es el de menor tamaño lateral (una media de ~ 200 nm, como se observa en la Figura 221) y que tiene un alto contenido en defectos (observado mediante espectroscopía Raman, Figura 223) de todos los GRMs empleados en este trabajo; como se ha mostrado en el apartado de caracterización de materiales grafénicos (ver Capítulo 3).

Para determinar la estructura cristalina y la dispersión de la carga en la matriz, se ha empleado técnicas de DRX y SEM.

DRX

Los difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G6 se muestran en la Figura 264 y Figura 265.

A partir del 0,50%_m de carga se puede observar el pico de difracción correspondiente a la difracción de los materiales grafíticos (002) en posiciones de entre 26,5 y 27° de 2θ . La intensidad de este pico crece a medida que aumenta el contenido de G5.

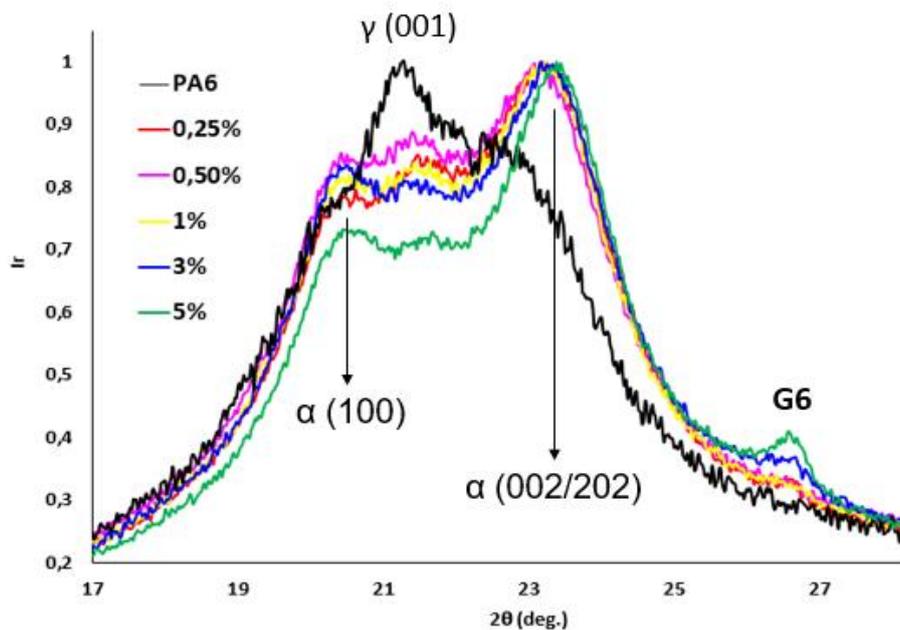


Figura 264. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G6 de cargas bajas y medias, normalizados al pico de intensidad máxima.

En todos los composites se muestra un aumento de la intensidad del pico α (002/202) siendo el más intenso en el difractograma, en lugar del γ (001), como ocurre en la PA6 virgen. También se aprecia un aumento del pico α (100)

especialmente importante cuando el porcentaje de G6 es elevado (superior al 3% en peso, como muestra la Figura 264b).

Hay que destacar que a porcentajes de carga altos (Figura 265), el pico γ (001) prácticamente desaparece. Este hecho es relevante, ya que la fase γ es termodinámicamente menos estable, que la combinación de las diferentes fases.³²³

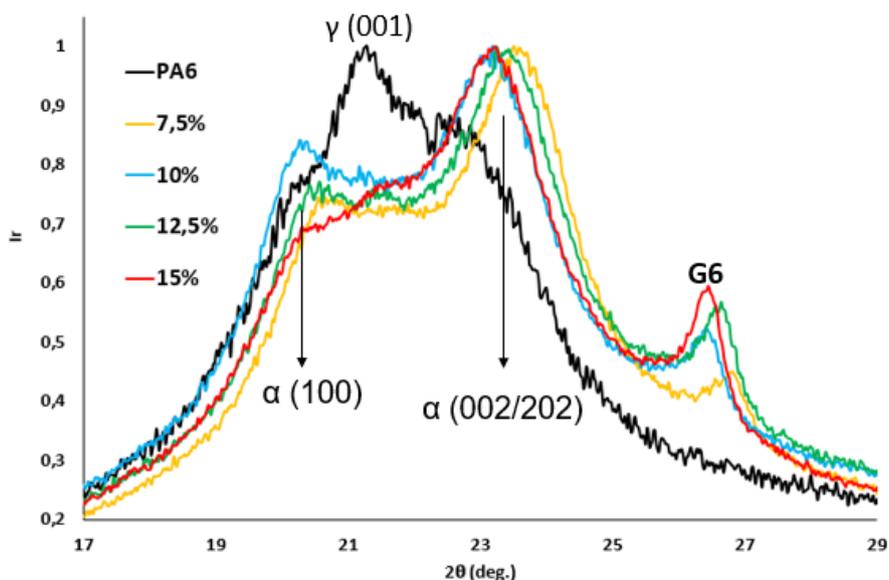


Figura 265. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G6 de elevados porcentajes de carga, normalizados al pico de intensidad máxima.

SEM

El pequeño tamaño lateral de G6 dificulta la identificación de sus láminas en el composite; pero parece observarse agregados de aproximadamente a $1\mu\text{m}$ en el composite del 15%_m de carga (Figura 266).

Hay que tener en cuenta que la cantidad de material grafénico es de 7,5%_v aproximadamente en el composite que muestra la Figura 266; sin embargo debido al pequeño tamaño y la buena dispersión en la matriz, hacen que G6 no se observe.

En el caso del composite al 0,50%_m de G6, apenas se han observado láminas correspondientes a G6; dada la baja concentración y tamaño lateral de material (Figura 267).

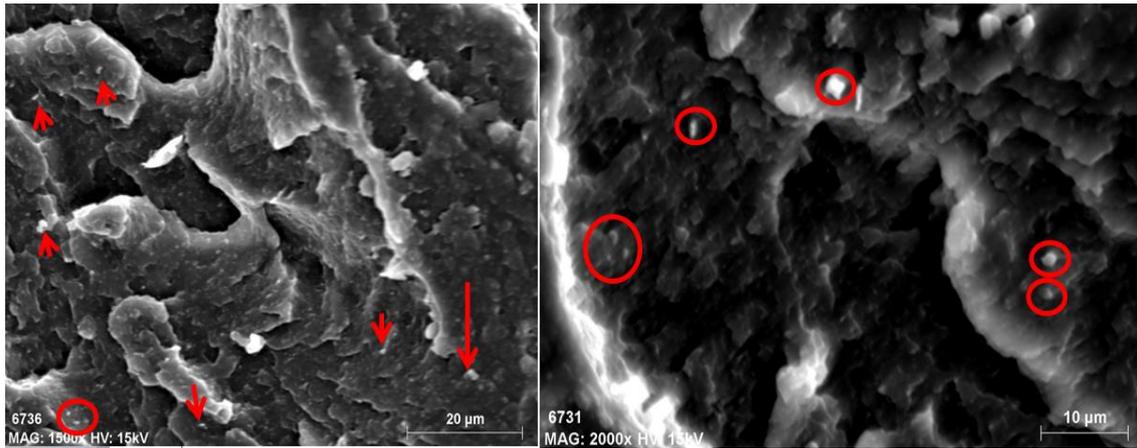


Figura 266. Micrografías de SEM de diferente magnificación del composite de PA6 y 15%_m de G6.

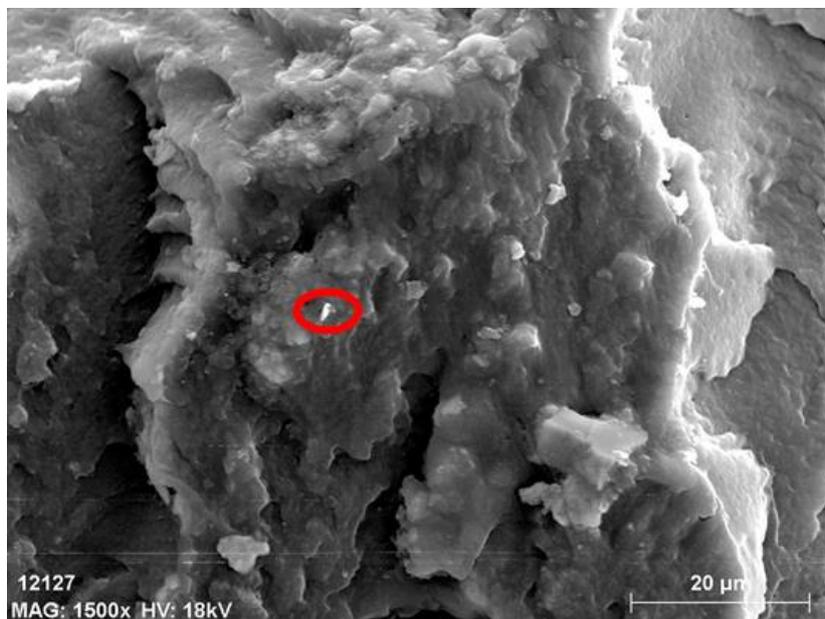


Figura 267. Micrografías de SEM de diferente magnificación del composite de PA6 y 0,5%_m de G6.

ÍNDICE DE FLUIDEZ

Se observa un aumento en el índice de fluidez especialmente remarcable en los composites con bajos porcentajes de carga. Cuando se aumenta el contenido de G6 hasta el 7,50%_m, el valor de MFI es similar a la PA6 virgen.

Como se observa en la Tabla 55 y en la Figura 268, el mayor incremento ocurre en el composite con 0,25% de G6 y supone un aumento de más de un 50% del índice de fluidez. Esto puede asociarse a un efecto lubricante de las láminas de grafeno cuando se añaden en porcentajes bajos. Si comparamos los

resultados de MFI en los composites de materiales grafénicos producidos por LPE; es decir G5 y G6; se puede observar una tendencia lineal entre el porcentaje de carga y el índice de fluidez en ambos casos ($r^2=0,94$). En el GRM de mayor tamaño (G5) el MFI más alto se obtiene al 0,5%_m de carga (Figura 259) mientras que en el caso de G6, de menor tamaño lateral, al 0,25%_m.

Índice de Fluidez				
% _m G6	Volumétrico (IFV)		Másico (IFM)	
	cm ³ /10min	%	g/10min	%
0	33,0	-	32,4	-
0,25	49,7	50,6	49,0	51,2
0,5	46,4	40,6	45,7	41,0
1	45,5	37,9	44,7	38,0
3	39,9	20,9	39,5	21,9
5	36,2	9,7	36,2	11,7
7,5	35,3	7,0	35,2	8,6
10	27,9	-15,5	28,5	-12,0
12,5	26,3	-20,3	26,9	-17,0
15	25,3	-23,3	25,7	-20,7

Tabla 55. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G6 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.

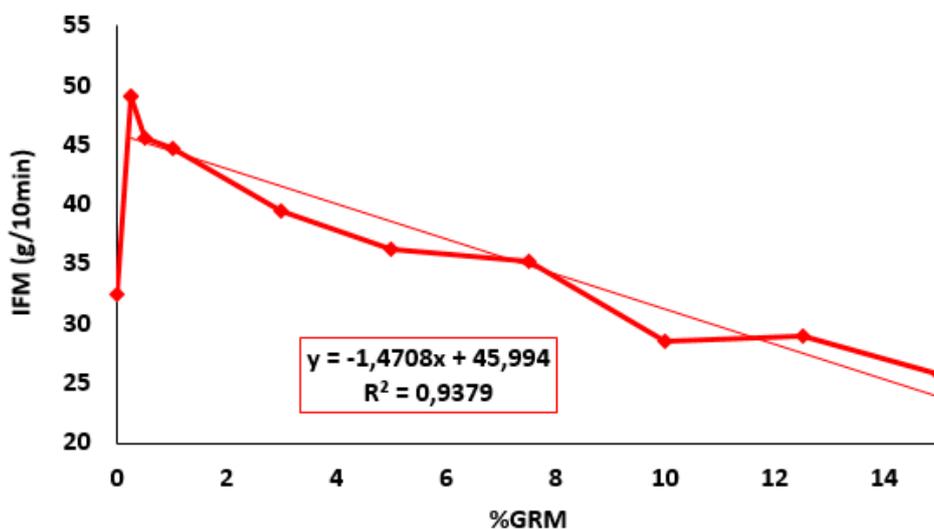


Figura 268. Representación gráfica de los valores de MFI y ajuste lineal para los valores de los composites de PA6-G6.

RESULTADOS DE ENSAYO A FLEXIÓN (ASTM D790-03)

El ensayo de flexión de los composites de PA6-G6 muestra un comportamiento muy diferente entre las formulaciones con bajo contenido de G6 (hasta el 1%) y alto porcentaje (más del 3%), como se aprecia en la Figura 269 y en la Tabla 57.

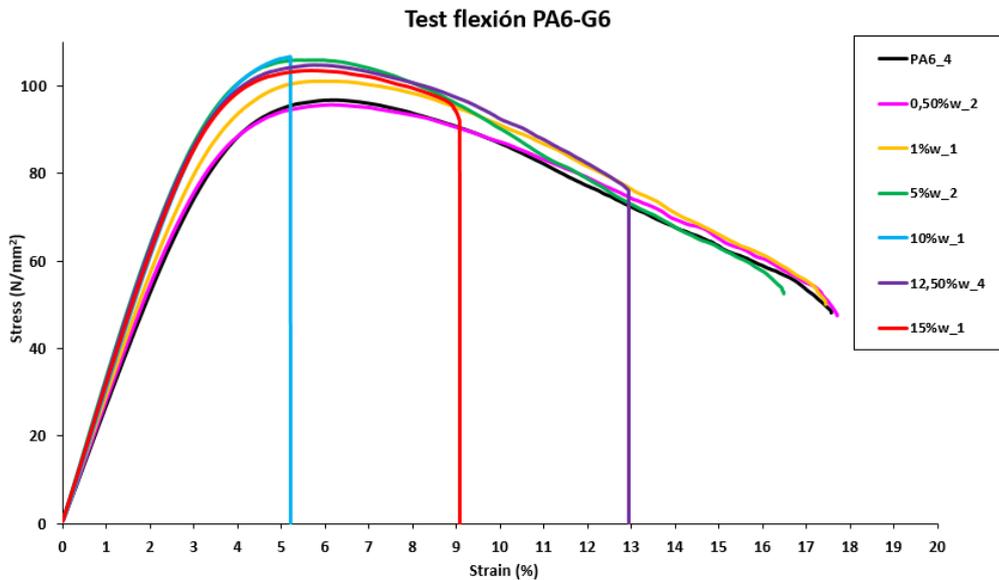


Figura 269. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G6; (representaciones de una curva).

Se observa un ligero aumento de la elongación en el punto de rotura en los composites de entre 0,25% y 1% de G6; siendo especialmente destacable en el primero de ellos, donde se incrementa hasta el 7%. En este caso no se ven mejorados ni el módulo ni la resistencia máxima. Sin embargo, el composite con 1% de G6 produce un aumento cercano al 9% en el módulo, manteniendo un valor similar de resistencia máxima y elevando tanto la elongación (4,8%) como la energía (6,1%).

FLEXIÓN PA6-G6						
% _m G6	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2597±145	92±3	150 ± 7	96±3	16,8±1,4	3,3±0,4
0,25	2596±108	77±4	131±8	83±4	18,0±0,3	3,1±0,2
0,5	2697±80	88±3	144±9	93±3	17,4±0,3	3,4±0,2
1	2829±43	93±2	151±5	98±2	17,6±0,3	3,5±0,1
3	2581±27	76±2	130±6	83±2	17,5±0,5	3,0±0,1
5	2961±56	87±4	159±17	104±13	15,2±2,4	3,4±0,3
7,5	3075±55	93±1	150±5	99±1	15,1±2,0	3,5±0,1
10	3188±160	104±4	147±22	100±15	4,9±4,6	1,2±0,7
12,5	3239±115	99±2	156±4	104±1	13,4±2,8	3,0±0,5
15	3117±135	97±5	161±10	101±5	8,7±3,1	2,0±0,7

Tabla 56. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G6.

FLEXIÓN PA6-G6 (%)						
% _m G6	Módulo Elástico	R _{p1}	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%	%
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,0	-16,3	-12,7	-13,5	7,1	-6,1
0,5	3,9	-4,3	-4,0	-3,1	3,6	3,0
1	8,9	1,1	0,7	2,1	4,8	6,1
3	-0,6	-17,4	-13,3	-13,5	4,2	-9,1
5	14,0	-5,4	6,0	8,3	-9,5	3,0
7,5	18,4	1,1	0,0	3,1	-10,1	6,1
10	22,8	13,0	-2,0	4,2	-70,8	-63,6
12,5	24,7	7,6	4,0	8,3	-20,2	-9,1
15	20,0	5,4	7,3	5,2	-48,2	-39,4

Tabla 57. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-G6, con respecto al polímero virgen.

Los valores de módulo aumentan en los composites de mayor porcentaje de carga (10, 12,5 y 15%) entre el 20 y 25%; mostrando una tendencia lineal, excepto en los casos del 3 y 15% de carga, donde el aumento obtenido es menor (Figura 270).

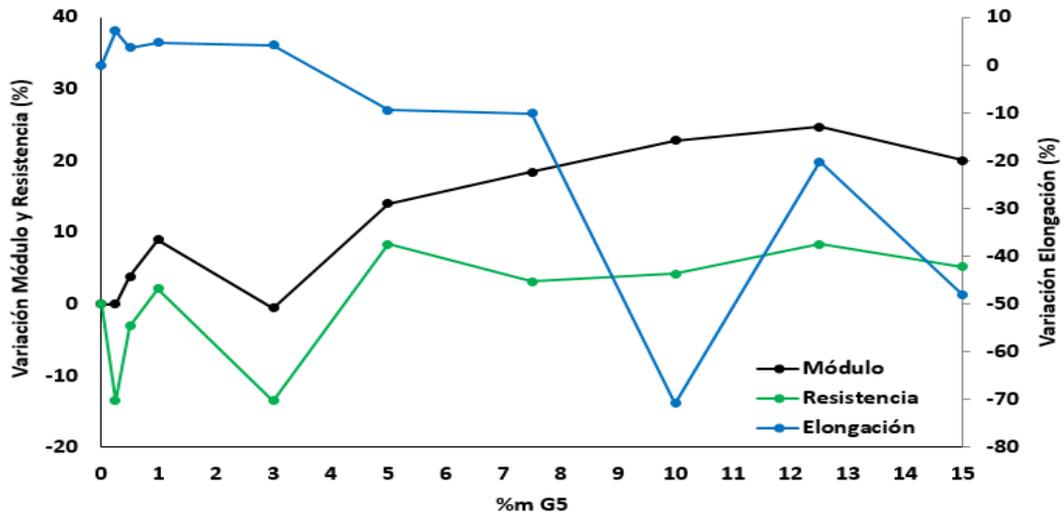


Figura 270. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G6, obtenidos en el test de flexión.

RESULTADOS DE ENSAYO A TRACCIÓN (ASTM D638-10)

La Figura 271 muestra el comportamiento de varios composites de PA6-G6, en comparación con el polímero virgen. Se observa una clara disminución de la elongación al punto de rotura en todos los casos; siendo el composite con un 1% de G6 el que menor pérdida sufre. El aumento del módulo es superior al 20%, mientras que la resistencia en el punto de rotura es mayor del 14%.

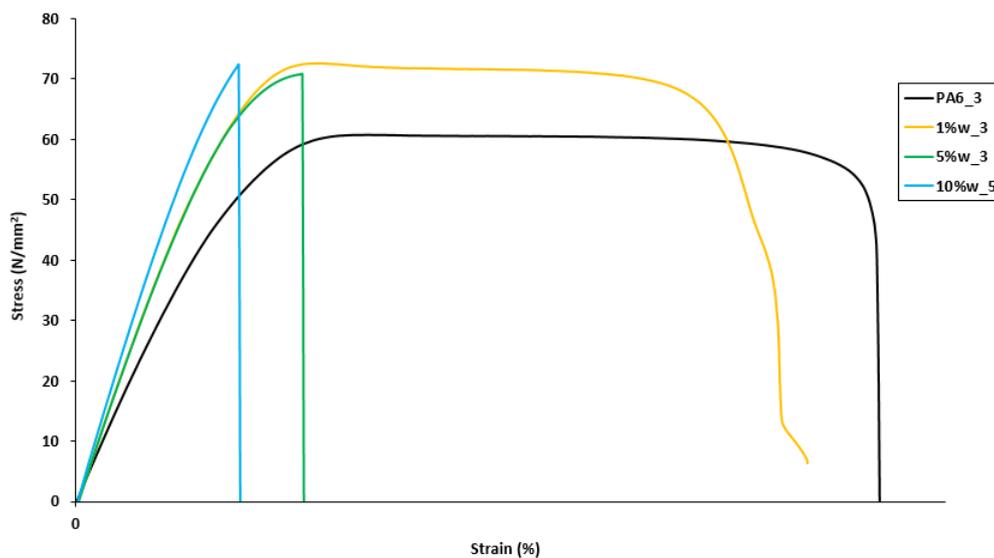


Figura 271. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G6; (representaciones de una curva).

Las formulaciones con 5 y 10% de G6 siguen un comportamiento similar, con una mejora en el módulo de hasta el 36%, pero presentan una disminución significativa de la elongación, perdiendo el comportamiento plástico. La Figura 272 permite ver la tendencia descendente de la elongación en el punto de rotura. Estos efectos son comunes en otras nanocargas, empleadas típicamente como material de refuerzo, como la montmorilonita y otras nanoarcillas, donde se observa una notable pérdida de elongación y mejora en las propiedades como el módulo o la resistencia.^{319,322} Suponen la pérdida del componente plástico, convirtiéndose en polímeros más rígidos.

TRACCIÓN PA6-G6					
% _m G6	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	N/mm ²	N	N/mm ²	%	J
0	2072±196	1241±118	62±7	17,3±6,0	9,8±2,3
0,25	2334±62	1214±76	64±3	8,0±5,7	4,1±3,6
0,5	2584±145	1282±45	68±4	10,6±7,3	5,7±4,6
1	2515±39	1347±55	71±2	16,0±4,4	10,3±2,4
3	2391±112	1208±30	63±2	8,7±6,5	4,5±2,4
5	2529±68	1363±68	70±1	5,0±2,9	2,3±2,0
7,5	2590±51	1200±68	62±6	3,5±1,1	1,3±0,7
10	2817±20	1122±60	65±4	2,7±0,3	0,9±0,2
12,5	2412±75	1146±80	58±3	3,5±0,9	1,3±0,5
15	2599±83	1111±93	60±2	2,8±0,1	0,9±0,1

Tabla 58. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de composites de PA6-G6.

TRACCIÓN PA6-G6 (%)					
% _m G6	Módulo	Fuerza máxima	Resistencia máxima	Elongación	Energía
	%	%	%	%	%
0	0	0	0	0	0
0,25	12,6	-2,2	3,2	-53,8	-58,2
0,5	24,7	3,3	9,7	-38,7	-41,8
1	21,4	8,5	14,5	-7,5	5,1
3	15,4	-2,7	1,6	-49,7	-54,1
5	22,1	9,8	12,9	-71,1	-76,5
7,5	25,0	-3,3	0,0	-79,8	-86,7
10	36,0	-9,6	4,8	-84,4	-90,8
12,5	16,4	-7,7	-6,5	-79,8	-86,7
15	25,4	-10,5	-3,2	-83,8	-90,8

Tabla 59. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638-10) de composites de PA6-G6, con respecto al polímero virgen.

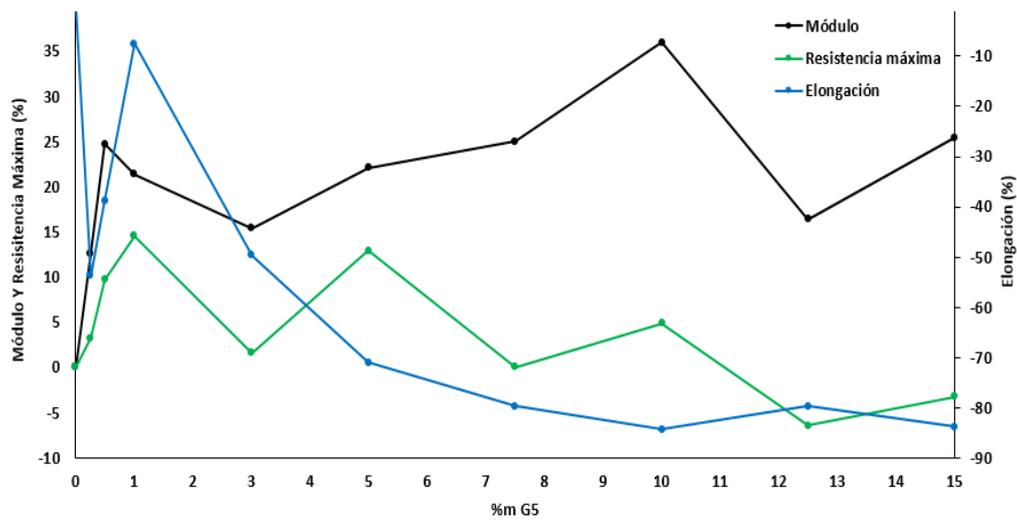


Figura 272. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G6, obtenidos en el test de tracción.

4.2.6. Conclusiones sobre dispersión y propiedades mecánicas de composites PA6-GRM

Estructura cristalina y dispersión en la matriz:

Con el fin de evaluar la dispersión de los diferentes grados de grafeno en la matriz y comprender cómo afecta la agregación en las propiedades de los composites; éstos se han observado al microscopio electrónico de barrido. La estructura cristalina se ha evaluado mediante difracción de rayos X.

En general, puede decirse que las micrografías de los composites de mayor concentración o *masterbatch* de cada grado de GRM presentan un mayor grado de agregación y el tamaño de los mismos es superior al del GRM. Esto se relaciona con el mayor contenido de partículas y también con el hecho de que estos composites han sido preparados mediante un único proceso de extrusión (mezclado en fundido). Sin embargo, las formulaciones de menor concentración han sido preparadas por dilución, pasando por una segunda fase de mezclado mediante extrusión en fundido. Este hecho unido al menor contenido de GRM propicia que en las micrografías de SEM de los composites de porcentajes de carga bajos se observe menor tasa de agregados.

En algunos casos, como en los composites de PA6-G4, las micrográficas muestran láminas de menor tamaño lateral que el que presenta el material previamente al proceso de extrusión; especialmente en las formulaciones de bajo porcentaje de carga (Figura 251). La cizalla empleada durante los procesos de extrusión parece romper lateralmente el plano del GRM (efecto tijera), especialmente, cuando las dimensiones X e Y son elevadas, como ocurre en el caso de G4.

La dispersión de los materiales preparados por LPE (G5 y G6); de tamaños lateral significativamente menor al resto, muestra cierto grado de aglomeración en el caso de las formulaciones de mayor concentración, especialmente G5 (Figura 257). Sin embargo, en las micrográficas correspondientes a composites de concentraciones bajas generalmente no se observan agregados.

En cuanto a la estructura cristalina, en todos los composites crece el pico α (002)(202) y baja la γ (001); evidenciando un cambio de la fase cristalina predominante.

Índice de Fluidez:

La variación del índice de fluidez de los diferentes composites muestra un comportamiento diferente dependiendo del material grafénico empleado y del método de preparación del mismo. Sin embargo, puede intuirse que los GRM tienen un efecto lubricante, ya que el MFI de la mayoría de los composites preparados presenta un incremento con respecto al valor de la PA6 virgen. Notándose también que cuando el contenido de GRM aumenta, el MFI disminuye, respecto del polímero virgen.

Los composites de PA6 con óxido de grafeno GO1 presentan un ligero incremento a porcentajes bajos, manteniéndose, o incrementando ligeramente los valores del polímero virgen a cargas más altas. La mayor fluidez supone una importante ventaja en cuanto a la procesabilidad, lo cual se traduce en un aumento de la productividad.

Destaca el incremento de MFI, de entre el 60 y 80% en los composites de PA6-G3 hasta 0,75%_m, que se relaciona con la existencia de menor cantidad de agregados de elevado tamaño de G3; gracias a la dispersión más homogénea

por el incremento de la compatibilidad de G3 con la matriz. En el caso del concentrado de mayor contenido (2,5%_m) el aumento es menor; asociándose con el aumento de masa.

Los composites de PA6-G4 muestran un aumento del índice de fluidez ~40%; excepto en el caso del concentrado (5%_m), donde el incremento es de ~10%.

Cuando se trabaja con un material de varias capas (few/multilayers de grafeno pristino) de pequeño tamaño lateral obtenido mediante LPE; como es el caso de G5 y G6, se observa un aumento muy significativo en la fluidez hasta cargas del 5%_m. De la comparación entre ambos materiales grafénicos (G5 y G6) se observan comportamientos similares; los máximos de fluidez se sitúan en torno al 0,25%, debido a un efecto lubricante del grafeno entre las cadenas poliméricas. Cuando la carga va incrementándose, las partículas se agregan, lo que da lugar a aumentos en la viscosidad. La fluidez de composites de G5 y G6 a partir de 0,25%_m presenta una tendencia descendente, prácticamente lineal (Figura 259 y Figura 268), registrando una pendiente mayor en el caso de G5. Esto puede estar relacionado con el mayor tamaño lateral de G5 frente a G6.

Propiedades mecánicas

- Resistencia a flexión:

Las Figura 273 y Figura 274 son una comparativa de las variaciones de módulo y elongación en el punto de rotura a flexión, expresadas en porcentaje.

Respecto del módulo se observan comportamientos diferentes en función del GRM:

- el de los composites de PA6 con G3 y G4, que disminuyen los valores de módulo elástico.

- los composites de PA6 con GO1 (que como se ha observado por DRX sufre un proceso de reducción) y G5 y G6; que logran aumentos muy importantes en varias de las formulaciones.

En el caso de GO1, las mejoras son casi independientes del contenido de óxido de grafeno (o rGO, dada la reducción sufrida durante la extrusión).

Los materiales preparados por LPE (G5 y G6) producen refuerzos desde porcentajes muy bajos de carga, que se asociarían a un comportamiento típico de las nanopartículas de muy bajo espesor; pero también logran aumentos grandes en el módulo elástico para concentraciones altas (superiores al 10%), asociadas a un comportamiento típico de los microcomposites, debido a una posible aglomeración.

En el caso de los composites de PA6 con materiales grafénicos multicapa o multilayer de gran tamaño lateral (G4) y el G3 (rGO funcionalizado), ningún composite logra aumentar el valor del módulo de la PA6. A bajos porcentajes de carga, se obtienen valores cercanos al del polímero virgen; mientras que con concentraciones más elevadas, la disminución es mayor.

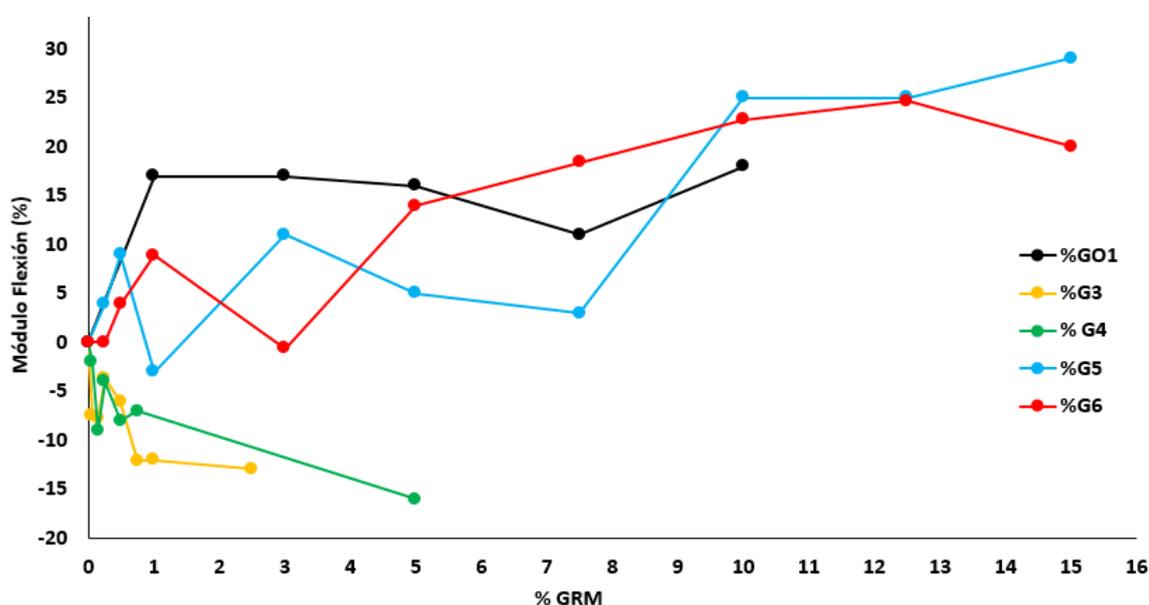


Figura 273. Comparativa del módulo elástico(test de flexión) de los composites de diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje).

En cuanto a los valores de elongación máxima (Figura 274), las cargas superiores al 1% provocan una disminución de dicha propiedad en el punto de rotura; solo algunas de las formulaciones de muy baja concentración (como el G3 y G4) consiguen aumentar muy ligeramente la elongación. Esto puede relacionarse con una buena interacción e intercalación entre las cadenas poliméricas y el GRM, observada mediante SEM (Figura 251). Entre los composites ensayados se observa que, en líneas generales, las formulaciones de G6 son las que menor disminución provocan en los valores de elongación,

lo que puede relacionarse con su menor tamaño lateral y menor formación de agregados de tamaño grande.

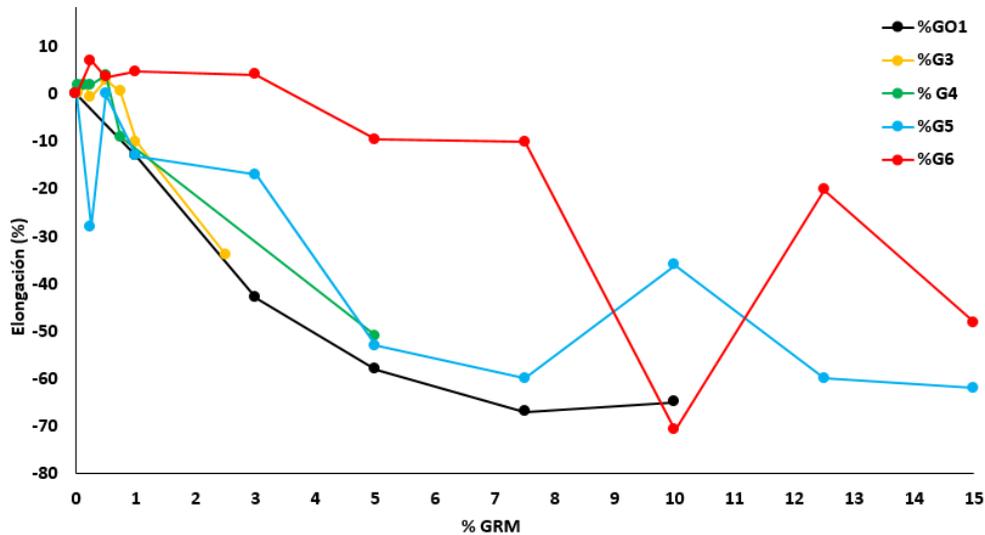


Figura 274. Comparativa de los valores de elongación en el punto de rotura de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); para el test de flexión.

- Resistencia a Tracción:

Los resultados del ensayo de tracción recogidos en la Figura 275 y Figura 276, en lo que a módulo y elongación se refiere, muestran un comportamiento bastante definido en el caso de los materiales G5 y G6, aunque algunas formulaciones presenten cierta desviación de la tendencia ascendente. El mayor incremento de módulo (~50%) se obtiene en el caso del composite con un 15% de G5, que a su vez, presenta los valores de elongación más pequeños. Esta misma conclusión se deriva del ensayo de flexión.

Hay que destacar que el composite de PA6 con un 0,50%_m de G3 (rGO funcionalizado con aminosilano) logra ~40% de incremento en el módulo elástico, lo que supone el mayor incremento de esta propiedad (a excepción de las dos formulaciones de mayor porcentaje de carga de G5). Además, la pérdida de elongación es significativamente menor en el caso de G3 (20% de pérdida frente a 80% en el caso de los composites de G5).

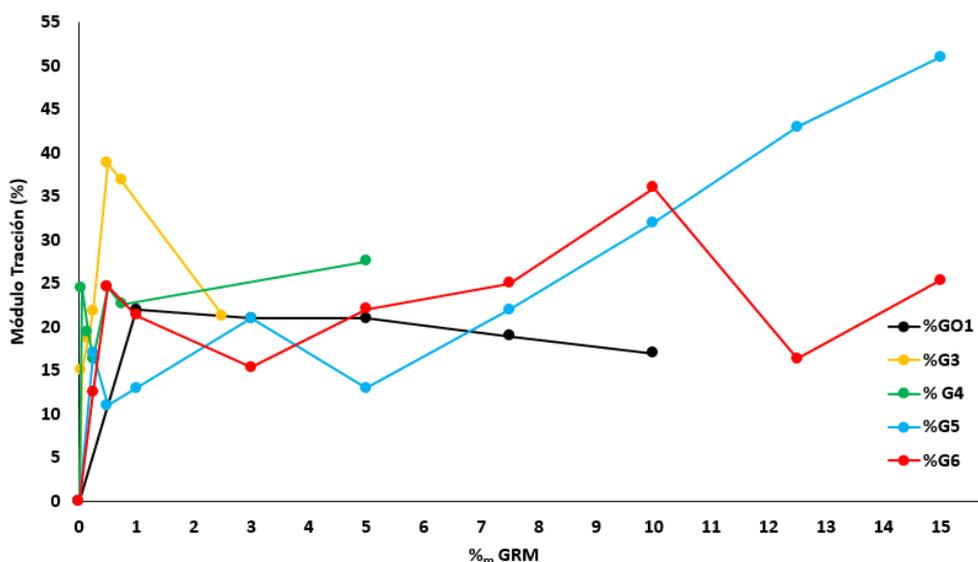


Figura 275. Comparativa de los módulos de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); test de tracción.

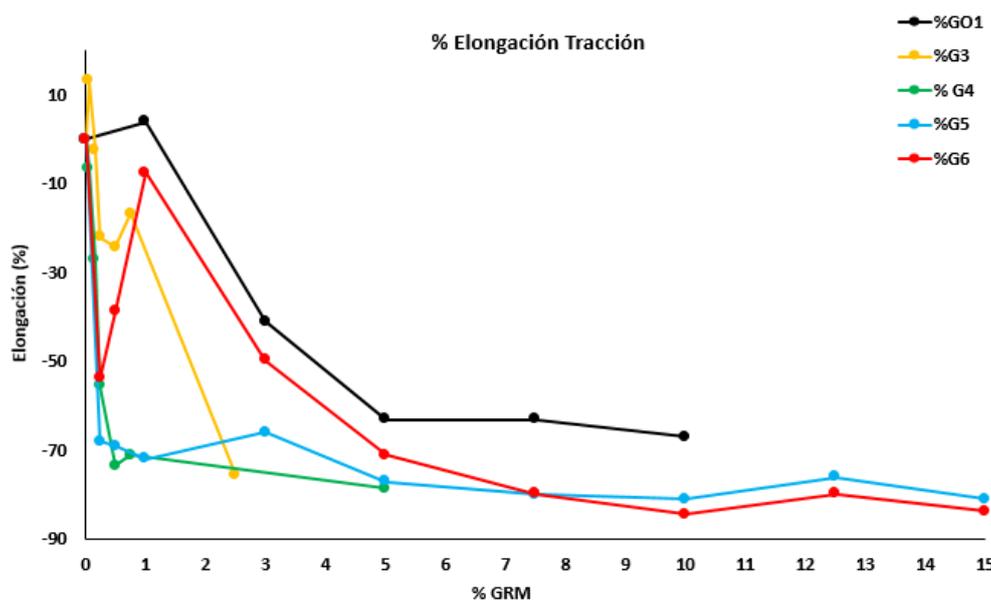


Figura 276. Comparativa de los valores de elongación en el punto de rotura de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); para el test de tracción.

Si se comparan estos resultados con los observados en la revisión bibliográfica para composites de PA6 con grafito y grafeno preparados por mezclado en fundido (Figura 277, publicado por RSC ADVANCES),¹⁷¹ se observa que las mejoras en el módulo de Young son similares a las obtenidas por otros autores (~17-43%). En el caso de la fuerza máxima que soporta el composite, los

resultados obtenidos rondan el 15% en varias formulaciones, similar a los resultados de Thant,³²⁴ pero por debajo de los composites que contienen fibra de carbono.

Composites	Reinforcement content (wt%)	Strength increase (%)	Young's modulus increase (%)	Preparation method	Ref.
PA6/SG + CF	13	~67.3	~42.3	Melt blending	150
PA6/RGO	10	-	~47.3	Melt blending	143
PA6/CB	10	-	~20.6	Melt blending	143
PA6/GTPS	3	~14.1	~17.2	Melt blending	78

Figura 277. Mejoras en el comportamiento mecánico en composites de PA6 preparados mediante mezclado en fundido, publicados recientemente por varios autores.¹⁷¹

4.3. Estabilidad térmica y Resistencia a la llama (UL94)

El test de flamabilidad para las probetas de PA6 y sus composites con los diferentes materiales gráficicos se lleva a cabo bajo la normativa UL94 ("Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances").³²⁵

Preparación de especímenes y clasificación según UL94

Los especímenes se obtienen por inyección, a 270°C, empleando granza de cada una de las formulaciones, previamente acondicionada para eliminar la humedad (24 horas a 80°C).

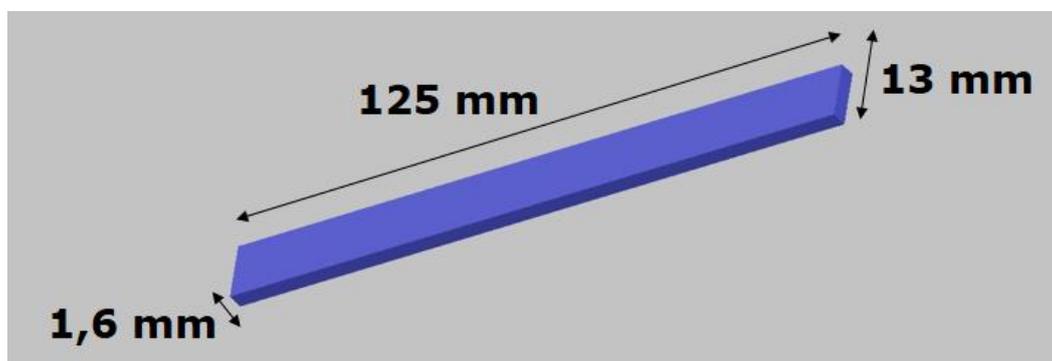


Figura 278. Probeta con las dimensiones expresadas en milímetros para el test de flamabilidad.

El molde se emplea a temperatura durante el proceso de inyección y la probeta para el ensayo presenta las dimensiones que refleja la Figura 278. Se preparan lotes de cinco réplicas, como indica la normativa.

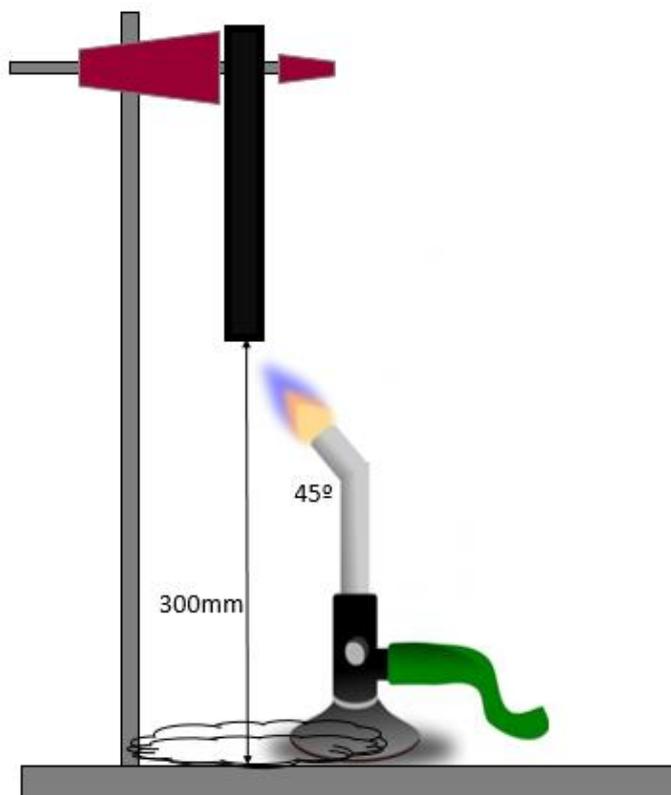


Figura 279. Esquema de la disposición para llevar a cabo el test de resistencia a la llama UL94.

Condiciones	V0	V1	V2	NC
Persistencia de la ignición tras retirar la llama (de cada espécimen)	≤10s	≤30s	≤30s	≥30s
Persistencia de la ignición tras retirar la llama (T ₁ +T ₂ del conjunto de especímenes)	≤50s	≤250s	≤250s	-
Persistencia de la ignición y de la incandescencia de cada espécimen tras retirar la llama de la segunda ignición (T ₂ +T ₃)	≤30s	≤60s	≤60s	-
Persistencia de la llama o incandescencia de cualquier espécimen hasta consumir la probeta completamente	No	No	No	-
El algodón prende por goteo o partículas en llamas	No	No	Si	Si

Tabla 60. Criterios de clasificación de acuerdo a la normativa UL94.³²⁵

Previamente al ensayo, las probetas se acondicionan en una cámara que mantiene la temperatura constante en $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y la humedad relativa en un 50% ($\pm 5\%$) durante 48 horas.

Los ensayos se llevan a cabo con una inclinación de 45° , como se muestra en la Figura 279. Esta disposición se recomienda cuando las probetas pueden provocar goteo. Tanto la primera como la segunda aplicación de llama son de 10 segundos de duración. Los criterios que se siguen para la clasificación del material son los marcados por la norma y se resumen en la Tabla 60.

4.3.1. PA6 B3K

La ficha técnica de la PA6 (Figura 280) indica que el polímero clasifica como V2 cuando se pone en práctica la norma UL94 sobre especímenes de 3 y 6 mm; mientras que en el caso de probetas de 1,5 mm (como las que se han empleado en este trabajo), la poliamida obtiene la clasificación HB.

UL RATINGS	UL Test Method	Property Value
Relative Temperature Index, 0.71mm	UL746B	
Electrical, C		130
Flammability Rating, 1.5mm	UL94	HB
Relative Temperature Index, 1.5mm	UL746B	
Mechanical w/o Impact, C		115
Mechanical w/ Impact, C		75
Electrical, C		130
Flammability Rating, 3.0mm	UL94	V-2
Relative Temperature Index, 3.0mm	UL746B	
Mechanical w/o Impact, C		115
Mechanical w/ Impact, C		75
Electrical, C		130
Flammability Rating, 6.0mm	UL94	V-2
Relative Temperature Index, 6.0mm	UL746B	
Mechanical w/o Impact, C		115
Mechanical w/ Impact, C		75
Electrical, C		130

Figura 280. Especificaciones técnicas sobre flamabilidad de la PA6 recogidas en su ficha técnica.

Los materiales clasifican como *HB* cuando una muestra se quema a una velocidad máxima de 76 mm/minuto en posición horizontal (*Horizontal Burning*) después de que se haya puesto en contacto con la llama de un quemador Bunsen durante 30 segundos. Esta clasificación indica el tiempo de quema de la muestra, y no su inflamabilidad o auto-extinción, como en el caso de los índices V0, V1 y V2. Es la clasificación más baja (menor capacidad ignífuga) de las establecidas por la UL94.

La Figura 281 muestra diferentes momentos del ensayo de flamabilidad de la PA6. Como se observa en la tercera imagen de la Figura 281, correspondiente al instante tras retirar la llama del espécimen por primera vez (10s+1s); y en la Figura 282, la probeta comienza a gotear. Tres segundos más tarde arde violentamente; consumiendo gran parte de la probeta.

Cabe destacar que la clasificación obtenida por la PA6 (1,6mm) es V2; mejor que la clasificación HB que aparece en su ficha técnica.

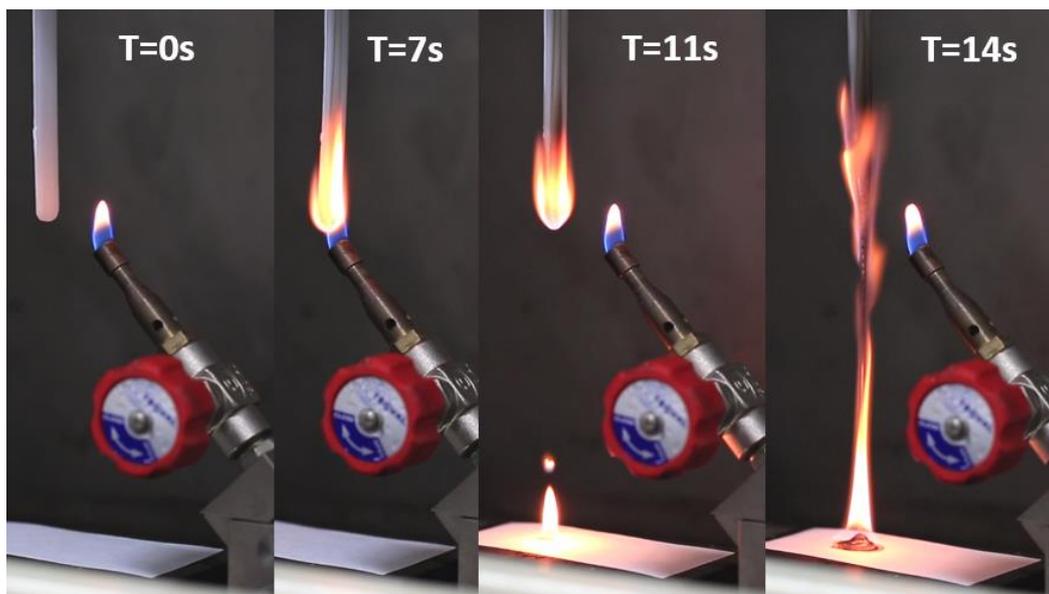


Figura 281. Imágenes adquiridas durante el ensayo UL94 de la PA6. Para la adquisición de imágenes se empleó papel en lugar de algodón para evitar la emisión de gran cantidad de humo, ya se mantuvo la campana sin cerrar.

PA6 virgen								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
PA6-1	No	Si	Si	3	10	13	-	10
PA6-2	No	Si	Si	6	1	7	-	1
PA6-3	No	Si	Si	4	1	5	-	1
PA6-4	No	Si	Si	7	9	16	-	9
PA6-5	No	No	Si	6	10	16	-	10
T1+T2	57							
Clasificación	V2							

Tabla 61. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para la PA6 virgen.

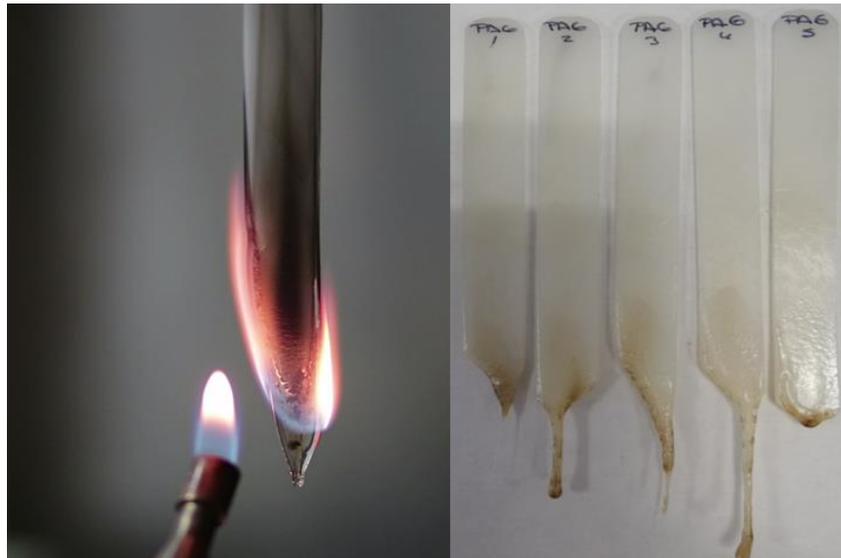


Figura 282. *Espécimen de PA6 durante el test de flamabilidad UL94, ardiendo y formando gota tras la primera ignición. A la derecha, lote de seis réplicas tras el test.*

- Selección de GRMs para la preparación de composites con resistencia a la llama:

Se han preparado y sometido al ensayo de resistencia a la llama composites de PA6 con tres de los materiales grafénicos presentados: G3, G5 y G6. Los motivos por los cuales se han seleccionado estos GRMs son:

1. En el caso de G3: Se trata de un material (rGO) que posee grupos funcionales tipo silano, expresamente añadidos para mejorar la compatibilidad y dispersión en la matriz. Por tanto, se espera que sean capaces de crear una barrera que contribuya a que la llama no penetre/se propague en la matriz; además, como se ha visto, modifica la fluidez del polímero.
2. En el caso de los materiales G5 y G6: Se obtienen por LPE y su tamaño lateral es pequeño; $1\ \mu\text{m}$ el primero y alrededor de $200\ \text{nm}$ el G6. Las imágenes de SEM/EDX y los mapas obtenidos por microscopía Raman indican que las láminas se encuentren dispersas de una manera homogénea tras los procesos de mezclado en fundido mediante extrusión. Además el aumento del módulo elástico a tracción es muy importante. También se ha observado una variación en el MFI que podría influir positiva o negativamente en la resistencia a la llama.

Los materiales G2 (rGO) y G4 (OxGIC) tienen tamaños laterales de 40-70 μm ; muy superior a los de G5 y G6; por lo que es probable que ocurran procesos de plegamiento de las láminas que den lugar a una alta tasa de aglomeración y empeoren el comportamiento ante la llama (Figura 250). En el caso del óxido de grafeno GO1, se ha comprobado que existe aglomeración en altos porcentajes de carga, como muestran las imágenes de microscopía (Figura 234 y Figura 235). Por estos motivos, no se han seleccionados los composites basados en materiales GO1, G1, G2 ni G4 para este ensayo.

4.3.2. Composites de PA6-G3 (func-PrGO1)

Las siguientes tablas recogen los parámetros analizados durante el test de flamabilidad de los composites con G3 al 0,5; 1; 1,5 y 2,5%.

PA6- 0,5%G3								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	7	0	7	-	0
2	No	Si	No	0	5	5	-	5
3	No	Si	No	7	0	7	-	0
4	No	Si	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	No	5	0	5	-	0
T1+T2	24							
Clasificación		V-0						

Tabla 62. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-0,5% G3.

PA6- 1,00%G3								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	7	7	-	7
2	No	Si	No	0	2	2	-	2
3	No	Si	No	6	6	12	-	6
4	No	Si	No	8	5	13	-	5
5	No	Si	No	5	8	13	-	8
T1+T2	47							
Clasificación		V-0						

Tabla 63. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G3.

PA6-1,50%G3								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	9	9	-	9
2	No	Si	No	0	8	8	-	8
3	No	Si	No	0	8	8	-	8
4	No	Si	Si	12	0	12	-	0
5	No	Si	Si	0	13	13	-	13
T1+T2	50							
Clasificación		V-2						

Tabla 64. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G3.

En el caso del composite con un 0,50% de G3, todas las probetas gotean cuando se les aplica la segunda ignición, pero se apagan en el momento que caen sin producir inflamación en el algodón. Los tiempos de persistencia de la ignición (T_1+T_2) e incandescencia son muy cortos y el material clasifica como V0 (Tabla 62).

El composite con 1% de G3 también clasifica como V0, ya que el tiempo de persistencia de la ignición (T_1+T_2) es de 47 segundos; superior al composite con 0,50%. Se repite el goteo al igual que en el caso anterior, pero sin ignición del algodón (Tabla 63).

En el composite con 1,5% de G3, el tiempo de persistencia de la ignición (T_1+T_2) está en el límite de lo permitido para ser V0. Sin embargo, hay dos probetas del lote que gotean, prendiendo el algodón, por lo que clasifica como V2 (Tabla 64).

También se realizó el test de flamabilidad sobre el concentrado de PA6 y G3 (2,5%*m*) obteniendo un comportamiento peor ante la llama; como recoge la Tabla 65. Los tiempos de ignición son muy largos, se produce goteo en todos los especímenes y a consecuencia, el algodón prende. Las probetas pierden mucho más peso que en los casos anteriores, como muestra la Figura 283.

Por tanto, el comportamiento a la llama de los composites de G3 muestra una clara dependencia con la concentración de material gráfenico, como resume la Figura 284. Los composites obtenidos por dilución mejoran el comportamiento con respecto al concentrado del 2,50%; reduciendo los tiempos de ignición y el goteo a la par que disminuye la concentración.

PA6-2,50% G3								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	Si	Si	Si	18	14	32	-	14
2	Si	Si	Si	18	11	29	-	11
3	Si	Si	Si	16	14	30	-	14
4	Si	Si	Si	20	16	36	-	16
5	Si	Si	Si	15	10	25	-	10
T1+T2	152							
Clasificación	NC							

Tabla 65. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2,5% G3.



Figura 283. Probetas de los composites de PA6-G3 tras realizar el test de resistencia a la llama UL94.

El posible motivo de que el comportamiento a fuego del concentrado sea peor que el del propio polímero podemos encontrarlo en una inadecuada formación de la capa carbonizada (conocida como char, en inglés) que permite que la llama penetre en el composite. El GRM en este caso puede actuar aportando energía a la combustión (comburente), y empeorando su comportamiento.

La formulación con un 0,50% obtiene el mejor resultado, con el menor tiempo de ignición y sin producir la inflamación del algodón, obteniendo la máxima clasificación (V0). Además, los especímenes de este lote apenas se consumen. Por tanto, la formulación de mejor comportamiento a la llama obtenida con G3 es la de 0,50% de carga.

En la Figura 284 se observa que los composites de PA6-G3 que presentan un valor de MFI más alto tienen mejor comportamiento a la llama. Puede ocurrir ser que la capacidad para fluir en estado fundido ayude a retirar de la llama las moléculas de peso molecular bajo (combustible) y por tanto, evitar su combustión.

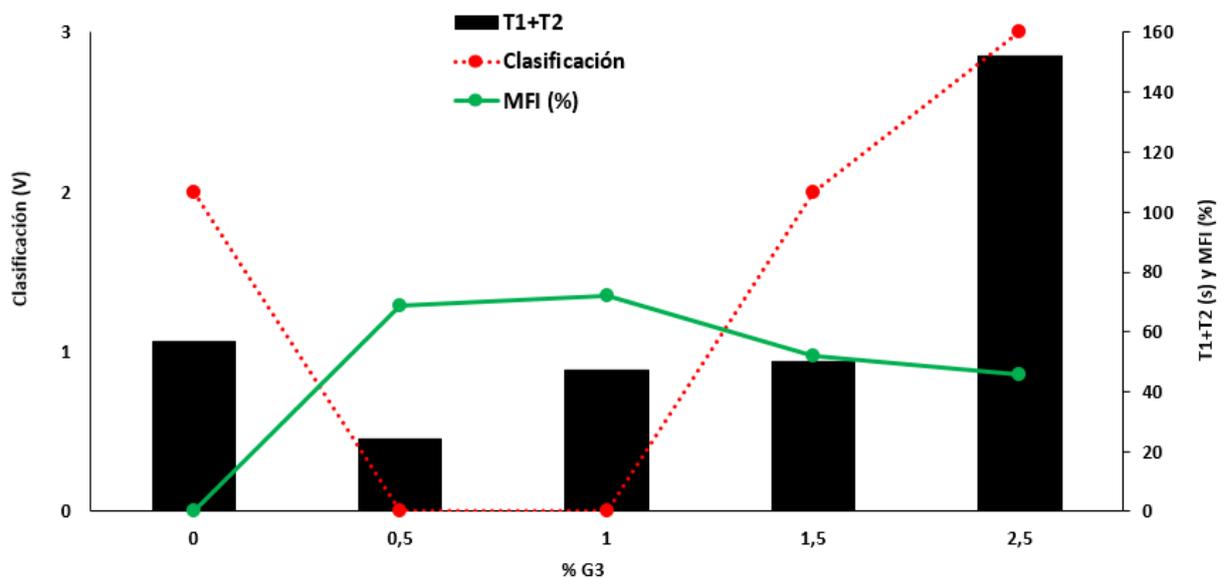


Figura 284. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G3 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.

Se han llevado a cabo análisis de TGA y DTG de varios composites. El experimento se ha llevado a cabo en una atmosfera oxidante (20% O₂ y 80% N₂), por lo que se observan 2 picos en el DTG; mientras que en otros casos para composites de PA6 y grafito solo se ha observado uno. Se ha seleccionado una atmosfera oxidante por 2 motivos: el primero de ellos es para correlacionar los resultados obtenidos con los ensayos a fuego, y en segundo lugar; para poder evaluar el comportamiento en condiciones similares a la TGA de los materiales grafíticos.³²⁶

La temperatura inicial de descomposición T_d es la temperatura en la que se ha perdido un 5% en peso y la temperatura de T_{max}, que corresponde al máximo de pérdida de masa, se extrae de la gráfica de DTG.

En el caso de los composites con G3 (el rGO funcionalizado con aminosilano), se han analizado 2 de los composites de PA6 que han clasificado como V0. La *Figura 285* muestra los resultados de estos composites en comparación con el polímero y el G3. No se aprecian prácticamente diferencias por la inclusión de este GRM en las curvas de TGA y de DTG.

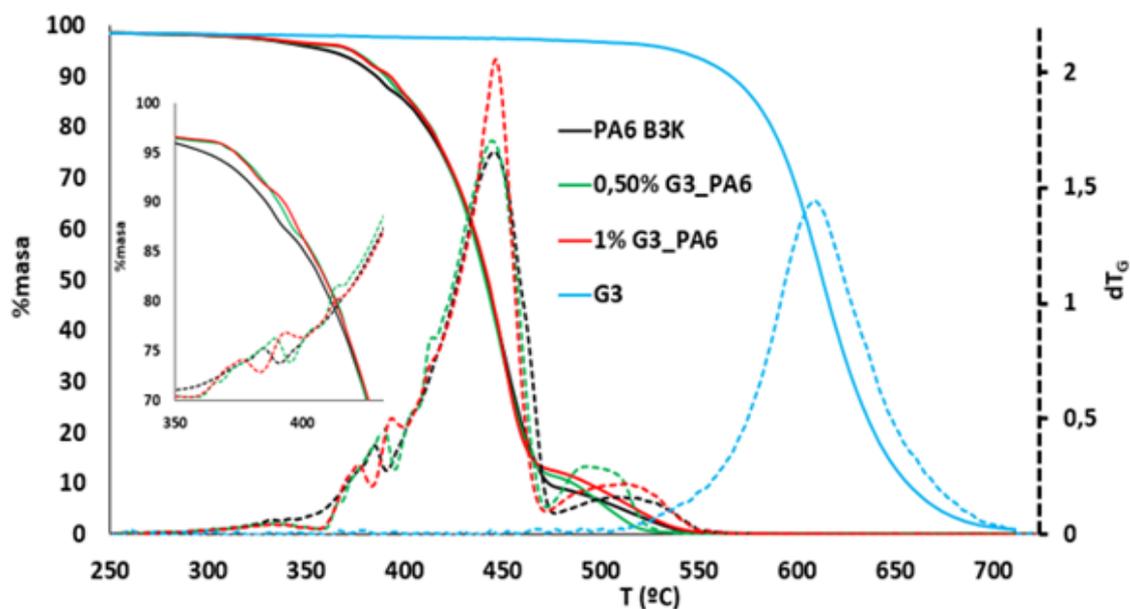


Figura 285. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6, el material G3 y los composites al 0,50 y 1,00% en peso.

La temperatura inicial de descomposición T_d aumenta ligeramente frente a la del composite virgen pasando de 367°C a 374°C para los composites que presentan un 0,5 y 1% de G3 respectivamente.

En el DTG se observan 2 picos, en el caso de la T_{\max} , el pico de mayor intensidad se desplaza ligeramente a temperaturas más bajas al añadir el G3; así por ejemplo la banda que aparece en la poliamida virgen $T_{\max} = 449,5^\circ\text{C}$ aparece a 447°C para el 0,5%_m de G3 y a 448°C para el 1%. Sin embargo, la intensidad del pico en el composite del 1% G3 si que es mayor que la observada para el del porcentaje más bajo de G3 o en el de la poliamida virgen. Esta descomposición se atribuye a la volatilización del monómero y fragmentos de las cadenas de la poliamida.³²⁷

La segunda banda del DTG que aparecía como una banda ancha a $512,5^\circ\text{C}$ para la poliamida y que se atribuye a la oxidación del residuo transitorio y que

suponen aproximadamente un 9,4% del total. En los composites con G3 aparece también como una de ancha con máximos a 492°C para el 0,5% de G3 y 513 °C en el caso del composite al 1%. Este pico que suele estar relacionado con la formación del char.³²⁸

4.3.3. Composites de PA6-G5 (LPE-1µm)

Las siguientes tablas recogen los parámetros analizados durante el test de flamabilidad de los composites de PA6-G5, con diferentes porcentajes de carga.

Los datos de cada ensayo se recogen entre la Tabla 66 y la Tabla 73. Cabe destacar que el composite con 2,50% de carga muestra un tiempo de ignición cero (no combustión) para todas las réplicas ensayadas, excepto para una de ellas, en la que arde durante dos segundos. Es el mejor comportamiento obtenido entre los composites de PA6-G5 (Figura 286).

PA6-1% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	5	0	5	-	0
2	No	Si	Si	4	0	4	-	0
3	No	Si	Si	4	7	11	-	7
4	No	No	No	0	2	2	-	2
5	No	No	No	0	1	1	-	1
T1+T2	23							
Clasificación		V-2						

Tabla 66. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G5.

PA6-1,5% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	No	No	0	1	1	-	1
2	No	No	No	0	3	3	-	3
3	No	No	No	0	2	2	-	2
4	No	Si	No	7	1	8	-	1
5	No	Si	No	6	2	8	-	2
T1+T2	22							
Clasificación		V-0						

Tabla 67. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G5.

PA6 -2% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	7	3	10	-	3
2	No	Si	No	5	0	5	-	0
3	No	No	No	0	1	1	-	1
4	No	Si	No	7	3	10	-	3
5	No	Si	No	5	0	5	-	0
T1+T2	31							
Clasificación		V-0						

Tabla 68. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G5.

PA6 - 2,5% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	2	2	-	2
2	No	No	No	0	0	0	-	0
3	No	No	No	0	0	0	-	0
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	No	No	0	0	0	-	0
T1+T2	2							
Clasificación		V-0						

Tabla 69. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2,5% G5.

PA6 - 5% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	14	7	21	-	7
2	No	Si	No	0	5	5	-	5
3	No	Si	No	12	6	18	-	6
4	No	Si	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	No	0	2	2	-	2
T1+T2	46							
Clasificación		V-0						

Tabla 70. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-5% G5.

PA6 - 7% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	9	5	14	-	5
2	No	No	No	9	0	9	-	0
3	No	Si	No	8	3	11	-	3
4	No	Si	Si	8	12	20	-	12
5	No	Si	Si	12	7	19	-	7
T1+T2	73							
Clasificación		V-2						

Tabla 71. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-7% G5.

PA6 - 10% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	2	2	-	2
2	No	Si	Si	0	12	12	-	12
3	No	Si	Si	0	12	12	-	12
4	No	Si	Si	0	2	2	-	2
5	No	Si	Si	0	8	8	-	8
T1+T2	36							
Clasificación		V-2						

Tabla 72. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-10% G5.

PA6 - 15% G5								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	Si	0	12	12	-	12
2	No	Si	Si	0	13	13	-	13
3	No	Si	Si	0	11	11	-	11
4	No	Si	Si	0	4	4	-	4
5	No	Si	Si	25	3	28	-	3
T1+T2	68							
Clasificación		V-2						

Tabla 73. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-15% G5.

Como puede apreciarse en la Figura 286, el espécimen que contiene un 2,50%_m de G5 no arde, emitiendo algo de humo inmediatamente después de retirar la llama en ambas etapas de ignición. Las imágenes se muestran con alto contraste para apreciar la rápida extinción y la ligera aparición de humo.

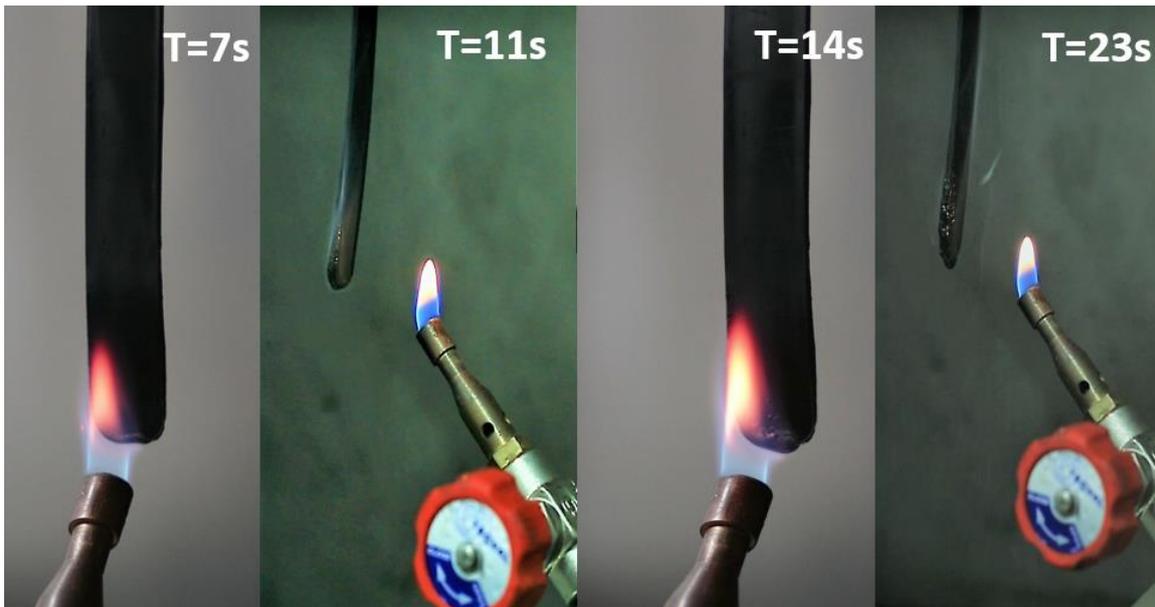


Figura 286. Instantes del test de resistencia a la llama del composite al 2,50% de G5.

La Figura 287 muestra las probetas de los composites de PA6-G5 tras el ensayo.

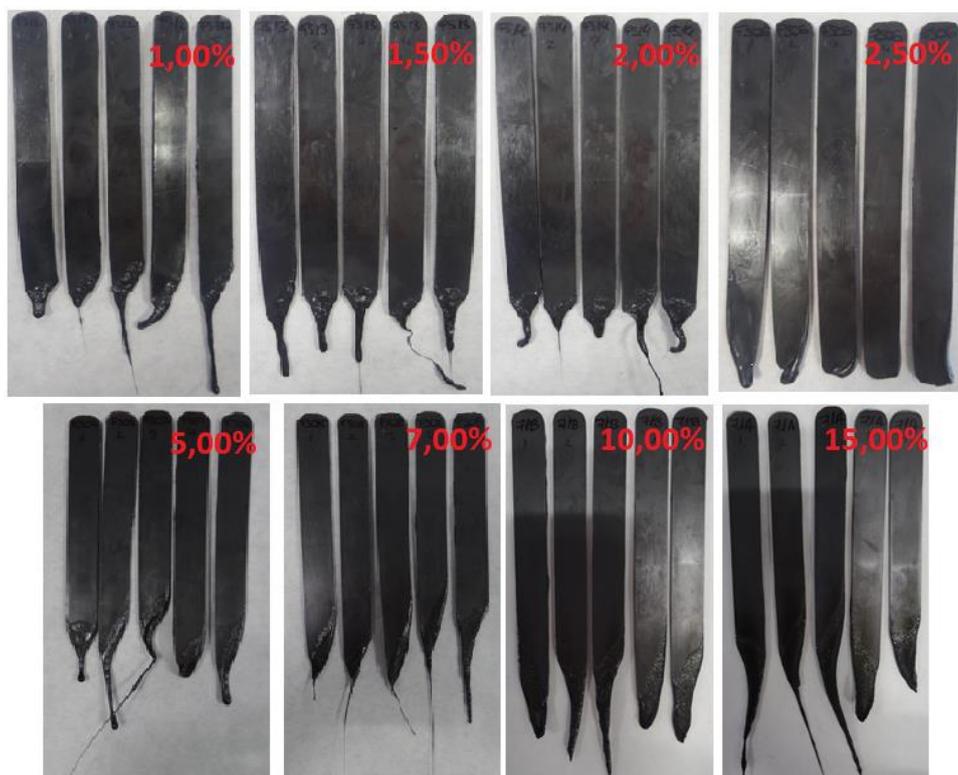


Figura 287. Especímenes de varias formulaciones de PA6-G5 tras el test de resistencia a la llama UL94.

Se observan dos comportamientos distintos en la Figura 288: V0 y V2. La clasificación V0 la alcanzan los composites con un contenido en G5 entre el 1,5 y el 5%; mostrando un menor tiempo de ignición el de 2,50%. Por el contrario, los composites de cargas superiores al 5% presentan un peor comportamiento frente a la llama (V2). Igualmente ocurre con la formulación con 1% de G5.

En resumen, aparece una zona de concentración media (entre 1,5 y 5%_m) donde se obtienen los mejores resultados, mientras que en los extremos de baja y alta concentración empeora el comportamiento a la llama.

Una posible explicación del comportamiento a la llama de estos composites puede encontrarse al relacionar estos resultados con el índice de fluidez de los mismos en estado fundido (Figura 288).

Como se ha mencionado en la introducción (capítulo 1) los materiales carbonosos pueden mejorar la fluidez en fundido, provocando un desplazamiento sencillo de la zona de combustión y disminuyendo así la cantidad de moléculas disponibles para entrar en ignición. Sin embargo, si la fluidez disminuye, se obtiene el efecto opuesto; es decir, que el composite encuentra mayor dificultad para fluir y moverse de la zona de combustión, pudiendo existir más moléculas de combustible y por tanto, empeorando el comportamiento ante el fuego. La Figura 288 presenta los resultados del test de resistencia a la llama junto con el porcentaje de variación del índice de fluidez másico. Se observa que todos los composites que alcanzan la clasificación V0 tienen un índice de fluidez al menos un 20% mayor que la PA6. Destaca el caso del composite con 1% de G5, que presenta un aumento del MFI de más del 50%, y clasifica como V2. Esto puede deberse a que la fluidez es demasiado elevada y no permite que el composite sea suficientemente rígido en el estado fundido o también podría ser debido a que la concentración de carga no se distribuye de forma homogénea en la matriz y no sea capaz de crear una capa *char* de suficiente consistencia. El composite con un 7% presenta un aumento en su MFI de 10%_m, que parece ser insuficiente para que se consiga la movilidad necesaria. Tanto esta formulación como las de 10 y 15%_m clasifican como V2.

Se observan en la Figura 288 los cruces de las líneas correspondientes a la variación porcentual del MFI y la clasificación en el test UL94; que delimitan la zona donde se obtienen los mejores resultados.

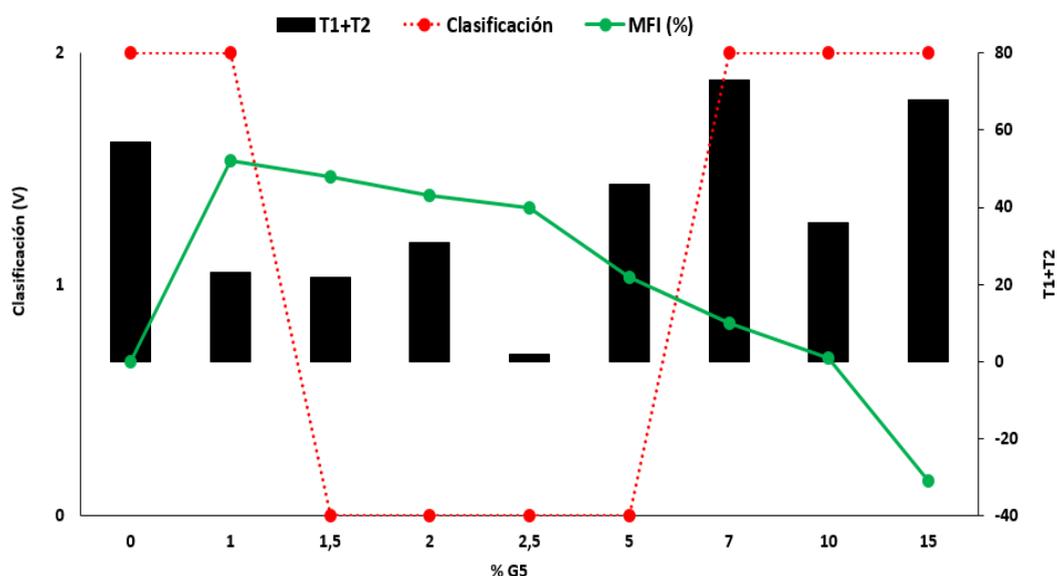


Figura 288. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G5 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.

Se han analizado 2 de los composites de PA6 con el material grafénico de mayor tamaño preparado por LPE (Figura 289) mediante TGA/DTG.

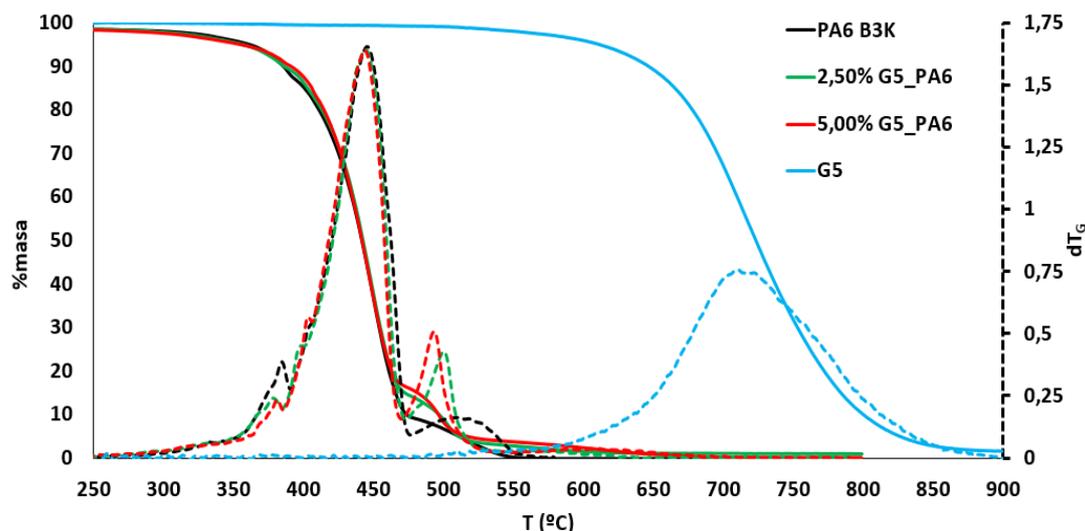


Figura 289. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6, el material G5 y los composites al 2,5 y 5% en peso.

La temperatura inicial de descomposición T_d disminuye en los 2 composites preparados con G5, pasando de 367°C a 357° y 355,5°C para los composites con un 2,5% y 5% de G5 respectivamente, lo que suponen una disminución de 10°C.

En el DTG se observan 2 picos, caso de la T_{max} , el pico de mayor intensidad, se desplaza muy ligeramente a temperaturas más bajas al incorporar G5 en la formulación, así por ejemplo la banda que aparece en la poliamida virgen $T_{max} = 449,5°C$ aparece a 447°C para el 2,5% de G5 y a 446,5°C para el 5%. Esta descomposición, como ya hemos comentado, se atribuye a la volatilización del monómero y fragmentos de las cadenas de la poliamida.³²⁷

La segunda banda del DTG que aparecía como una banda ancha a 512,5°C para la poliamida y que se atribuye a la oxidación del residuo transitorio y que suponen en 9,4% del total. En los composites con G5 aparece como un pico mucho más definido y de menos anchura a 498°C para el 2,5% de G5 y 490 °C en el caso del 5% de G5. Este pico, que suele estar relacionado con la formación del char,³²⁸ supone un 14,5% de la masa en el caso de los composites al 2,5% y un 16,4% en el caso del composite con un 5%. Este pico evidencia que el char que se forma es más sensible a la oxidación, sin embargo hay que tener en cuenta que el residuo presenta un 50% más de masa que la PA virgen (parte proveniente de la PA y parte del GRM), lo que podría permitir una mejor protección frente al fuego.

4.3.4. Composites de PA6-G6 (LPE-200nm)

Los composites de PA6-G6 muestran muy buen comportamiento durante el test de resistencia a la llama UL94 cuando la concentración de G6 es inferior al 10%, obteniendo la clasificación de V0. Las siguientes tablas recogen los datos para todas las probetas de cada lote (Tabla 74 a Tabla 81). Las formulaciones con 1; 1,5 y 2% de G6 presentan tiempos de persistencia de ignición muy cortos. Al incrementar la concentración, los tiempos aumentan, pero se mantienen dentro de la categoría V0 hasta llegar al 10% de carga.

PA6 - 1% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	No	No	0	0	0	-	0
2	No	No	No	0	0	0	-	0
3	No	Si	No	6	2	8	-	2
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	No	No	0	0	0	-	0
T1+T2	8							
Clasificación		V-0						

Tabla 74. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G6.

PA6 - 1,5% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	5	0	5	-	0
2	No	Si	No	0	1	1	-	1
3	No	No	No	0	0	0	-	0
4	No	Si	No	0	2	2	-	2
5	No	Si	No	0	2	2	-	2
T1+T2	10							
Clasificación		V-0						

Tabla 75. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G6.

PA6 - 2% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	No	No	0	0	0	-	0
2	No	No	No	0	0	0	-	0
3	No	Si	No	0	2	2	-	2
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	No	6	0	6	-	0
T1+T2	8							
Clasificación		V-0						

Tabla 76. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G6.

PA6 – 2,5% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	1	1	-	1
2	No	Si	No	0	7	7	-	7
3	No	No	No	0	0	0	-	0
4	No	Si	No	0	10	10	-	10
5	No	Si	No	0	5	5	-	5
T1+T2	23							
Clasificación	V-0							

Tabla 77. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G6.

PA6 - 5% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	No	No	0	0	0	-	0
2	No	Si	No	0	6	6	-	6
3	No	No	No	0	0	0	-	0
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	No	0	4	4	-	4
T1+T2	10							
Clasificación	V-0							

Tabla 78. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-5% G6.

PA6 - 7% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	No	0	10	10	-	10
2	No	Si	No	0	10	10	-	10
3	No	Si	No	0	9	9	-	9
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	No	0	2	2	-	2
T1+T2	31							
Clasificación	V-0							

Tabla 79. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-7% G6.

PA6 - 10% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	No	No	0	1	1	-	1
2	No	Si	Si	0	13	13	-	13
3	No	Si	Si	0	12	12	-	12
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	Si	0	12	12	-	12
T1+T2	38							
Clasificación		V-2						

Tabla 80. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-10% G6.

PA6 - 15% G6								
Nº Probeta	Quemado completo	Goteo	Inflamación del algodón	T1	T2	T1 + T2	Tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación	T2 + T3
1	No	Si	Si	0	15	15	-	15
2	No	Si	Si	0	8	8	-	8
3	No	Si	Si	0	9	9	-	9
4	No	No	No	0	0	0	-	0
5	No	Si	Si	0	15	15	-	15
T1+T2	47							
Clasificación		V-2						

Tabla 81. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-15% G6.

Todos los composites estudiados clasifican como V0, excepto los de porcentajes más altos (10 y 15%_m). La principal diferencia entre el comportamiento observado en los casos de 10 y 15%_m es que en que el primero de ellos prende el algodón pero tras tres o cuatro segundos, la llama se apaga. Sin embargo, el goteo de la formulación al 15% prende el algodón y no lo apaga tras 10 segundos ardiendo. En la Figura 290 se muestran las probetas tras el ensayo.



Figura 290. Especímenes de varias formulaciones de PA6-G6 tras el test de resistencia a la llama UL94.

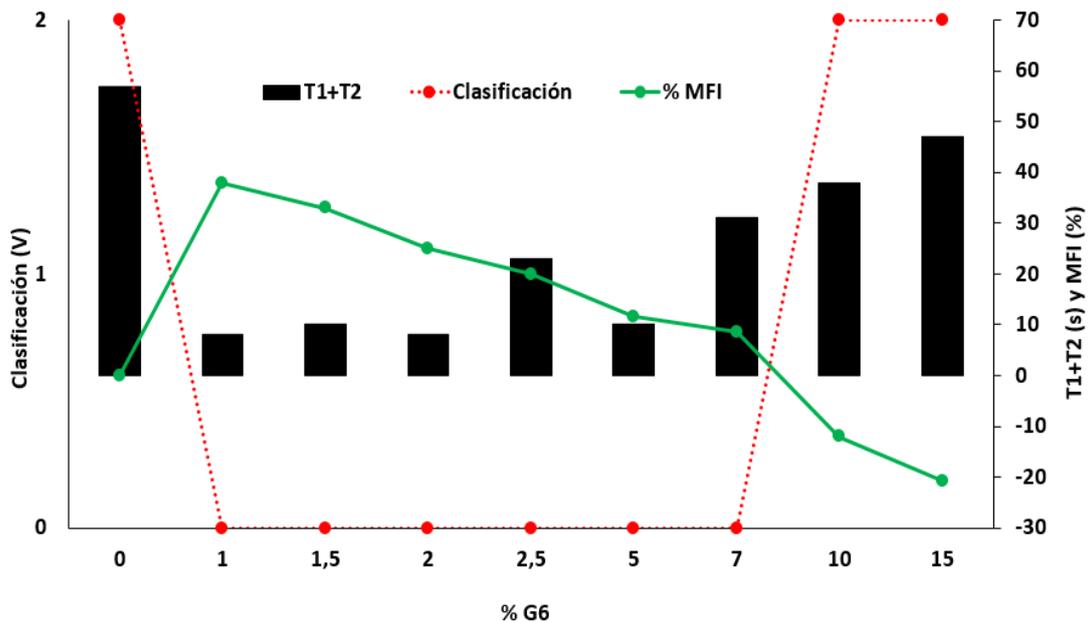


Figura 291. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G6 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.

La Figura 291 resume los resultados de resistencia a la llama de los composites de PA6-G6. Como se ha comentado, se observa que todos los especímenes que contienen menos de 10% de carga alcanzan la categoría V0. El mejor comportamiento se obtiene con porcentajes bajos de G6, lo que podría estar relacionado con que exista una mejor dispersión en dicho rango, y que esto propicie la formación de una capa char compacta y homogénea. A altas concentraciones la aglomeración o la dispersión menos eficiente u homogénea puede significar menor resistencia a la llama por el efecto de la aglomeración. De hecho, se aprecia una tendencia a incrementar el tiempo de persistencia de la ignición al aumentar el porcentaje de carga (a excepción del 2,50%; que no parece significativo).

El buen comportamiento de los composites de G6 ante la llama puede relacionarse con una buena o muy buena dispersión en la matriz. El G6 es el material con menor tamaño lateral de todos los que se han ensayado. Su relación de aspecto es también la menor, convirtiéndose en un material, como hemos observado experimentalmente; más sencillo de dispersar con el proceso de mezclado en fundido. Si la distribución de las partículas es homogénea y con una mayor organización a lo largo de la matriz, éstas constituirán una barrera más consistente frente al paso de la llama. Si por el contrario se encontraran agregadas en unas áreas de la matriz; la llama tendría mayor facilidad para penetrar en las zonas donde no estuviesen presentes o lo hicieran en baja concentración. La Figura 292 esquematiza dos posibles distribuciones (extremas y totalmente contrarias entre sí) de los GRM. Ambos esquemas presentan el mismo número de partículas, del mismo tamaño, y representadas por rectángulos negros de reborde rojo; en la misma cantidad de área. En el caso de una distribución no homogénea los agregados ocupan menos porcentaje del espacio total, mostrando zonas que sólo contendrían polímero. En esos huecos, la llama tiene una facilidad mayor de paso, iniciando los procesos de combustión. Por el contrario, cuando las partículas se encuentran dispersas de una forma homogénea en la matriz; de manera que se crea una red, la llama se encuentra con ellas, que se oponen al fuego.

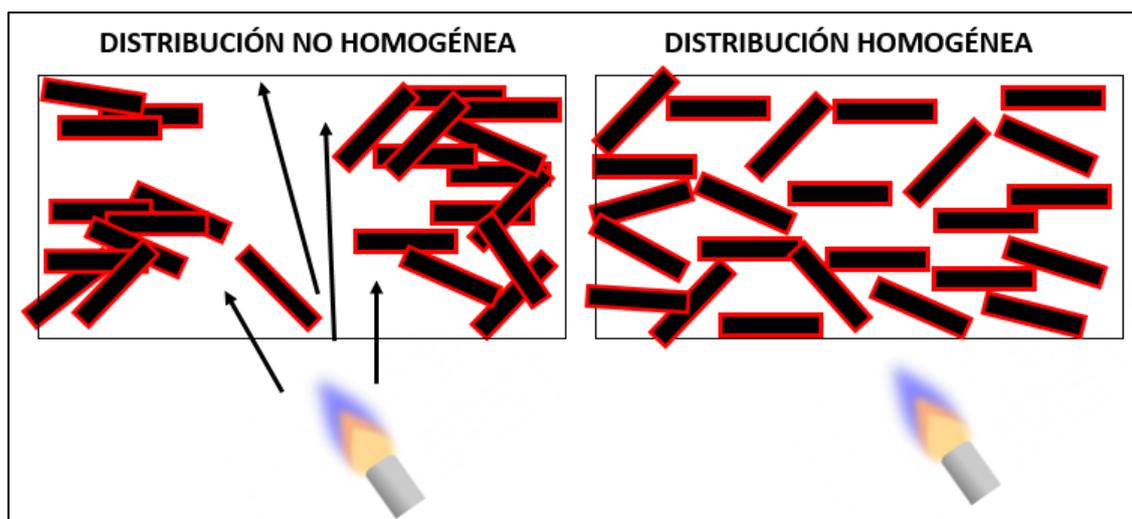


Figura 292. Esquema para la posible distribución de las nanopartículas (representadas por rectángulos negros de bordes rojos) dentro de la matriz polimérica. Las flechas indican zonas no ocupadas por donde la llama tendría mayor facilidad de paso.

También podemos relacionar los valores de MFI de los composites de PA6-G6 con su resistencia a la llama (Figura 291). Se observa una zona que corresponde con los mejores resultados de resistencia a la llama (V0) y a su vez, incrementos del índice de fluidez en un rango entre el 8 y 38%. Los composites de mayor porcentaje de carga (10 y 15%) disminuyen el índice de fluidez por debajo del valor de la PA6, clasificando como V2.

Este comportamiento es similar al de los composites de G5 (Figura 288) y puede atribuirse en ambos casos a la necesidad de fluir de manera más sencilla (MFI mayor) para retirar de la zona de combustión las moléculas de menor peso molecular y reducir así su flamabilidad.

Se han analizado 2 de los composites de PA6 con el material grafénico de menor tamaño preparado por LPE (ver Figura 293 y Figura 294).

La temperatura inicial de descomposición T_d disminuye significativamente en el caso del composite al 5% de G6, pasando de 367°C a 336°C, lo que suponen una disminución de 40°C. En el caso del composite al 2,5%, esta disminución es menor ($T_d = 361^\circ\text{C}$). El análisis térmico de estos composites, evidencia que la adición del material G6 deteriora la estabilidad térmica de la matriz de poliamida 6, siendo especialmente sensible a concentraciones altas y de mayor sensibilidad a la producida con G5.

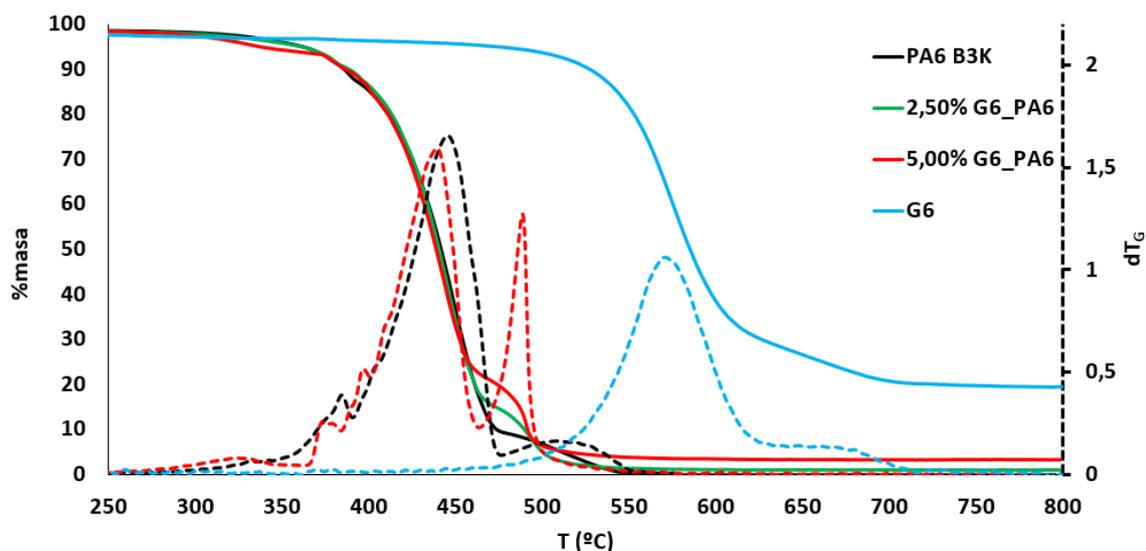


Figura 293. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6 y los composites al 2,50 y 5,00% en peso.

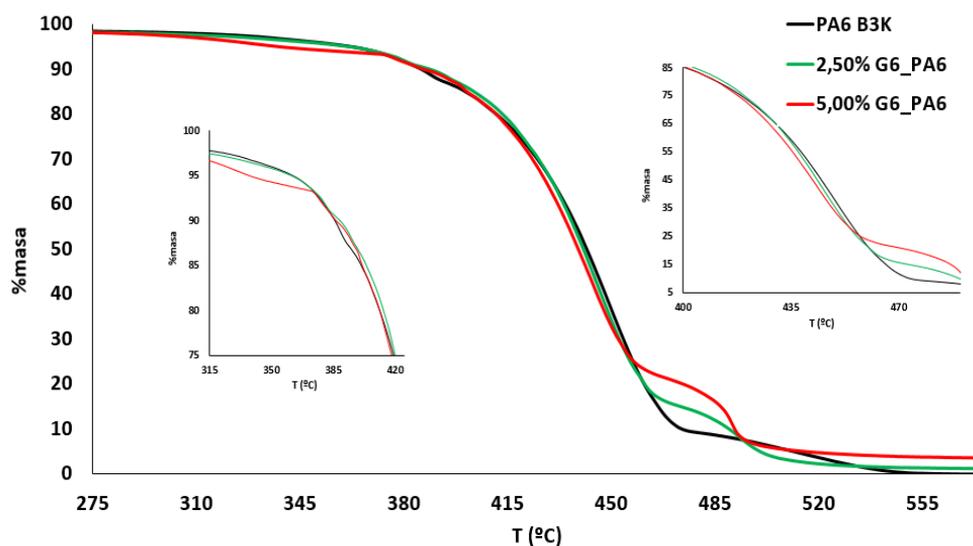


Figura 294. Pérdida de masa en las diferentes temperaturas del análisis TGA. Se amplían las zonas donde más diferencia se observa entre la PA6 y los composites con G6.

En el DTG se observan 2 picos, caso de la T_{max} , el pico de mayor intensidad, se desplaza ligeramente a temperaturas más bajas al incrementarse la cantidad de G6, así por ejemplo la banda que aparece en la poliamida virgen $T_{max} = 449,5^{\circ}C$ aparece a $443,5^{\circ}C$ para el 2,5% de G6 y a $441,5^{\circ}C$ para el

5%. Esta descomposición se atribuye, como se ha comentado, a la volatilización del monómero y fragmentos de las cadenas de la poliamida.³²⁷

La segunda banda del DTG que aparecía como una banda ancha a 512,5°C para la poliamida y que se atribuye a la oxidación del residuo transitorio y que suponen aproximadamente un 9,4% del total. En los composites con G6 aparece como un pico mucho más definido y de menos anchura a 486°C para el 2,5% de G6 y 481 °C en el caso del 5% de G6. Este pico que suele estar relacionado con la formación del char,³²⁸ supone un 21% de la masa en el caso de los composites al 2,5 y 5% G6 y supone más del doble que en el caso de la poliamida virgen. Este pico evidencia que el char que se forma es más sensible a la oxidación, sin embargo G6 promueve la formación de un char de mayor intensidad si se compara con la poliamida virgen.

Existen varios mecanismos que podrían explicar el deterioro en la estabilidad térmica por la inclusión de GRMs; desde el aumento de la conductividad térmica (en el caso de los composites con G3, G5 y G6 la conductividad térmica es baja) que permitiría que la degradación fuera tanto externa como en la parte interna del polímero, otros mecanismos puede deberse a la inclusión de defectos como burbujas, etc. que pueden acelerar la degradación de la matriz o al número de defectos que son puntos reactivos del GRM que ya se habían observado en el espectro de RAMAN.

Los TGA/DTGs de los composites de GRM-PA no muestran diferencias significativas si se comparan con los de la poliamida virgen. Así por ejemplo, la temperatura a la que se ha perdido el 50% de la masa, solamente varía 4°C entre los composites en los que aparece a mayor y menor temperatura.

La mayor diferencia aparece cuando la masa residual es del 25% [la $T_{75\%}$ tampoco existe variación entre los diferentes composites 455-458°C]. En el DTG se aprecia la aparición de un pico más estrecho y de mayor área que en la PA virgen para los materiales producidos por LPE. Este pico es especialmente significativo para el menor tamaño G6. Como ya se ha comentado, este pico está relacionado con la formación del char.

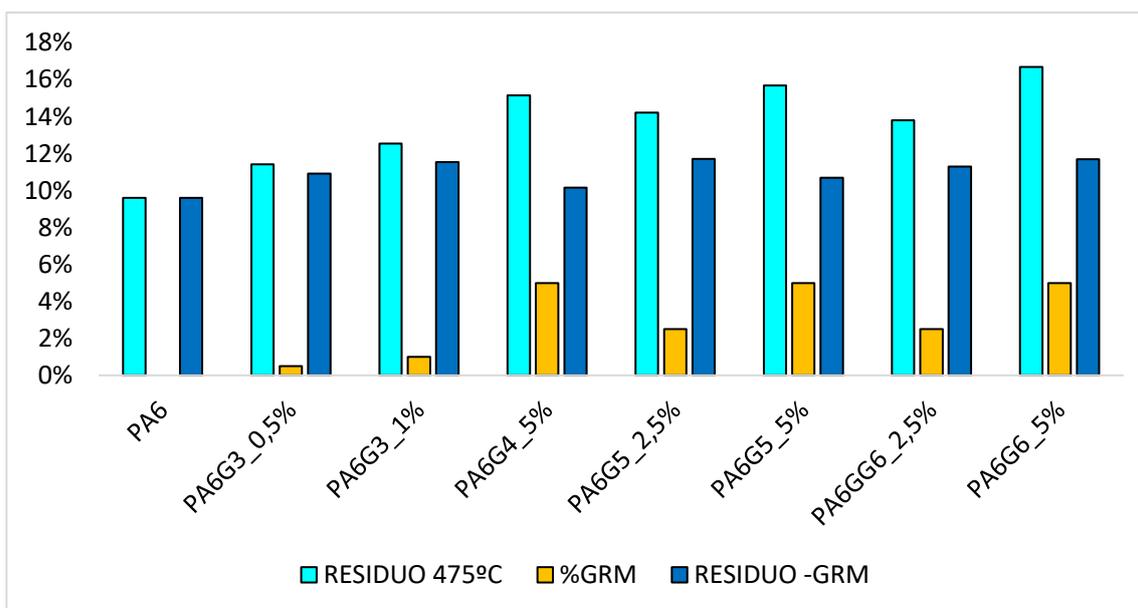


Figura 295. Variación del residuo a 475°C.

Si se compara el residuo de 475°C (Figura 296) se observa que todos los composites presentan un aumento de la masa frente a la matriz virgen. Este aumento evidentemente está relacionado con la presencia del GRM, pero también hay que recordar que será clave en la formación del char que protege al composite ante el fuego.

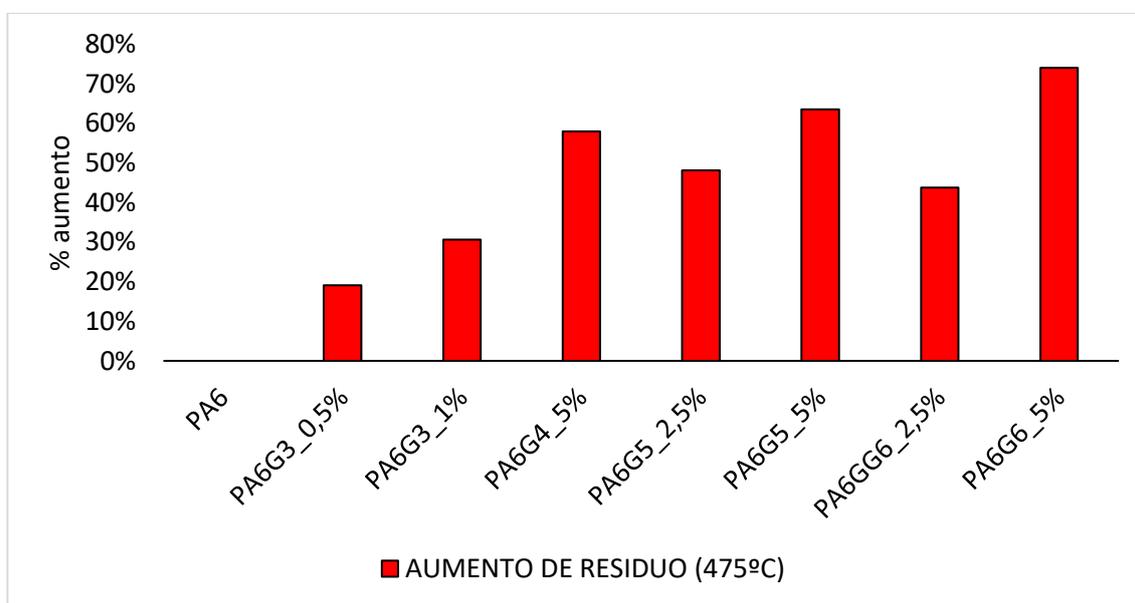


Figura 296. Aumento del peso del residuo a 475°C de los composites respecto de la PA6 virgen.

4.3.5. Conclusiones sobre flamabilidad de composites PA6-GRM

La Tabla 82 resume la clasificación de acuerdo con la norma UL94 de los composites.

Clasificación de composites de PA6-GRM según UL94

GRM	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7	10	15
G3					NC				
G5									
G6									

Tabla 82. Resumen de la clasificación de los composites de acuerdo con la UL94. Cuadro verde representa V0; mientras que el cuadro rojo es V2 y NC equivale a No Clasifica.

El composite de PA6-G3 de mayor concentración (2,50%_m) empeora el comportamiento del polímero virgen; probablemente debido a una mala formación del *char* y a que el GRM aporta energía a la combustión (comburente). La formulación con un 0,50% obtiene el mejor resultado, con el menor tiempo de ignición y sin producir la inflamación del algodón, obteniendo la máxima clasificación (V0). Además, los especímenes de este lote apenas se consumen. En la Figura 284 se observa que los composites de PA6-G3 que presentan un valor de MFI más alto tienen mejor comportamiento a la llama. Puede ocurrir ser que la capacidad para fluir en estado fundido ayude a retirar de la llama las moléculas de peso; al igual que se ha observado en los composites de PA6 preparados con GRM obtenidos por LPE.

Se observa que los composites de PA6-G6 clasifican como V0 hasta porcentajes de carga del 7%_m. Tal y como se muestra en la Tabla 50 y en la Figura 291, estos composites aumentan el MFI de la PA6; mientras que los de mayor porcentaje, se observa una disminución. Esto puede relacionarse con la capacidad de retirar de la llama las moléculas de menor peso molecular y mejorar el comportamiento ante el fuego.

En los composites de PA6 que contienen G5, se observa un efecto similar, con la diferencia de que ni la formulación con 1% ni 7% clasifican como V0, sino como V2.

4.4. Conductividad eléctrica de composites PA6-GRM

Los composites para la determinación de la resistencia eléctrica se han obtenido mediante dos formas:

1. Inyección a presión; al igual que en el caso de las probetas empleadas para el ensayo a la llama y el estudio de propiedades mecánicas. Se lleva a cabo a 270°C en una inyectora de laboratorio.

2. Moldeo por compresión en plancha de platos calientes de laboratorio. Se lleva a cabo por fundido de la granza en un molde metálico al que se aplica un recubrimiento de silicona para lograr un sencillo desmoldeado. La temperatura del molde es de 325°C.

En ambos casos se cortan los filamentos con una granceadora tras los procesos de extrusión, que se emplea para inyectar o fundir. Una vez obtenidas las probetas, se cortan en dimensiones de 2x2 centímetros y se pintan con pintura de plata; que se deja secar (mínimo 30 minutos a temperatura ambiente). Se determina su resistencia eléctrica volumétrica. La conductividad eléctrica se determina mediante EIS.

4.4.1. **Composites de PA6-G1 (rGO de 20-40µm)**

Se observa en la Figura 297 un umbral de percolación ligeramente superior al 1% en peso de G1 (1,25%). Se supera la barrera de la 1 S/m con el 6% de carga en los especímenes obtenidos mediante moldeo por compresión.

PA6 - G1		
% _m G1	Método Preparación	Conductividad Volumétrica (S/m)
	(IM / CM)	
0	IM	$<1,00 \cdot 10^{-12}$
0	CM	$<1,00 \cdot 10^{-12}$
1	IM	$8,50 \cdot 10^{-9}$
1	CM	$5,50 \cdot 10^{-8}$
2,5	IM	$7,43 \cdot 10^{-6}$
2,5	CM	$1,10 \cdot 10^{-1}$
4	IM	$2,65 \cdot 10^{-4}$
4	CM	$6,50 \cdot 10^{-1}$
6	IM	$6,20 \cdot 10^{-3}$
6	CM	1,60

Tabla 83. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G1, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).

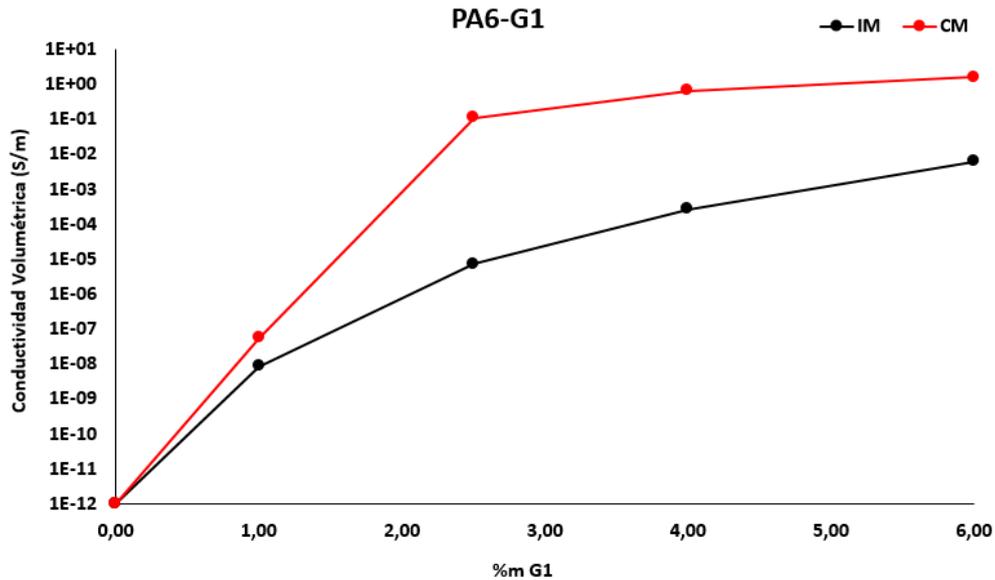


Figura 297. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G1 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).

Existen diferencias en los valores de conductividad eléctrica según el método de preparación. Mediante inyección se crea una capa superficial rica en cadenas poliméricas, que queda en la capa más externa o piel del composite. Este tipo de efecto ha sido reflejado en otros composites,^{225,329} mientras que el valor obtenido en las probetas preparadas por compresión se considera como intrínseco del propio composite. El "efecto piel" se atribuye a la diferencia de temperatura entre el molde y el polímero fundido, que provoca la creación de dos zonas: una capa externa, normalmente rica en cadenas poliméricas, y un núcleo interior.³³⁰

En la Figura 298 se muestran los diagramas de Nyquist en los que se observa un semicírculo, típico de un circuito equivalente, R(RC).

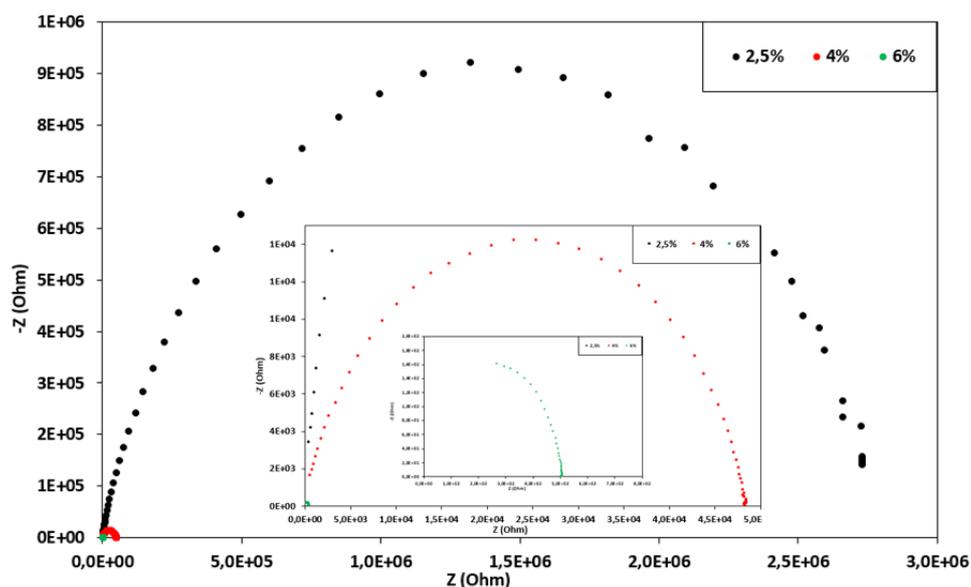


Figura 298. Representación de las medidas de impedancia (Diagrama Z vs Z) de los composites de PA6-G1 preparados por IM.

4.4.2. Composites de PA6-G2 (rGO de 50-70 μm)

En el caso de los composites de PA6-G2, se puede determinar el umbral de percolación en 1,50% en peso; igual o ligeramente superior que en los composites de PA6-G1. También se supera la barrera de 1S/m con un 6% de carga cuando los especímenes se obtienen por compresión y no por inyección.

Los comportamientos de los dos materiales tipo rGO (G1 y G2) en cuanto a umbral de percolación eléctrica son muy similares. Si se tiene en cuenta el tamaño lateral de los dos, el G2 es superior al G1 (60-70 μm frente a 20-40 μm), se podría pensar que el umbral de percolación debe ser menor en el caso de G2. Sin embargo, también se debe considerar el grado de exfoliación de ambos materiales; ligeramente diferente. Mediante BET, se ha obtenido un valor de área superficial específica superior en el caso de G1 (512 m^2/g frente a 441 m^2/g , respectivamente). Esto da lugar a que haya un mayor número de partículas en el caso de los composites de PA6-G1. Por otra parte es más complejo lograr una distribución que no presente aglomerados ni plegamientos en las láminas cuanto mayor es el tamaño lateral del GRM. Estos factores pueden explicar que ambos materiales presenten un patrón de percolación similar.

PA6 - G2		
% _m G2	Método Preparación	Conductividad Volumétrica (S/m)
	(IM / CM)	
0	IM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
0	CM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
1	IM	$4,98 \cdot 10^{-11}$
1	CM	$3,50 \cdot 10^{-10}$
2	IM	$7,93 \cdot 10^{-5}$
2	CM	$6,78 \cdot 10^{-3}$
4	IM	$1,46 \cdot 10^{-4}$
4	CM	$1,04 \cdot 10^{-2}$
6	IM	$4,27 \cdot 10^{-3}$
6	CM	1,90

Tabla 84. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G2, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).

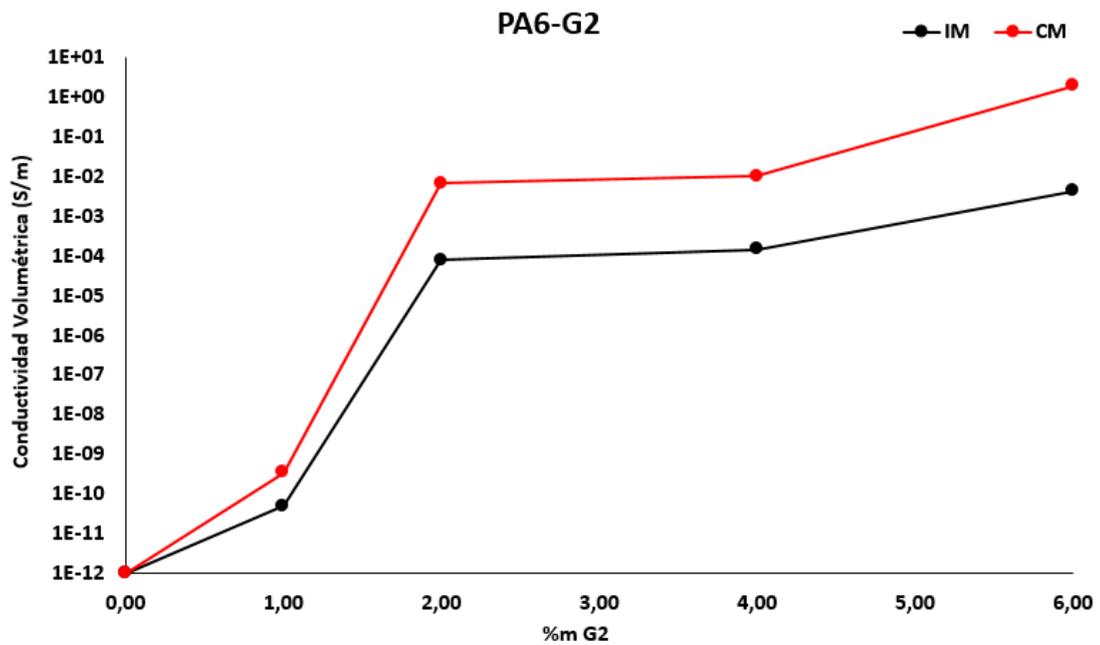


Figura 299. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G2 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).

4.4.3. Composites de PA6-G4 (OxGIC)

Para lograr composites de PA6 con G4 que tengan elevada conductividad eléctrica (cercana a 1S/m) ha sido necesario incrementar el contenido de G4 hasta el 15%_m; más del doble de la carga empleada en el caso de los composites de G1 y G2.

PA6 - G4		
% _m G4	Método Preparación	Conductividad Volumétrica (S/m)
	(IM / CM)	
0	IM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
0	CM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
5	IM	$1,50 \cdot 10^{-10}$
5	CM	$2,65 \cdot 10^{-9}$
7	IM	$1,40 \cdot 10^{-6}$
7	CM	$1,48 \cdot 10^{-5}$
10	IM	$1,27 \cdot 10^{-4}$
10	CM	$3,70 \cdot 10^{-3}$
15	IM	$3,68 \cdot 10^{-2}$
15	CM	$7,90 \cdot 10^{-1}$

Tabla 85. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G4, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).

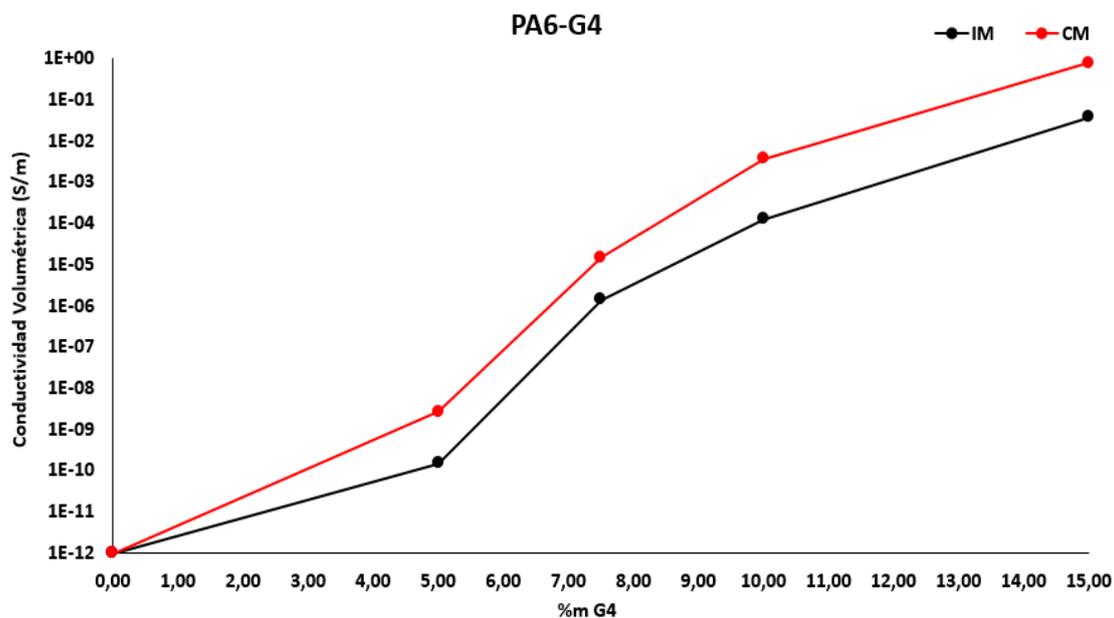


Figura 300. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G4 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).

La Figura 300 muestra los resultados de conductividad eléctrica de los composites preparados por inyección y compresión. En todos los casos, los valores de los composites obtenidos mediante inyección presentan una conductividad de un orden de magnitud menor a la que tienen los preparados por compresión, como era de esperar.

El método de preparación influye en los valores obtenidos; sin embargo, cabe destacar que esta influencia es menor en los composites de PA6-G4 que la observada en los de PA6-G1 y PA6-G2, donde hay más de dos órdenes de magnitud de diferencia en la conductividad eléctrica de cada formulación preparada por inyección o compresión. Esto puede deberse a que G4 presenta un tamaño lateral más elevado y limita en parte la creación de zonas superficiales ricas en cadenas poliméricas que conlleva la inyección a presión.

4.4.4. Composites de PA6-G5 (LPE-1 μ m)

La conductividad eléctrica de los composites preparados con G5 se recoge en la Tabla 86. El valor incrementa a partir del 5% de carga debido al mayor número de partículas en la matriz. El 15% en peso de G5 permite obtener un valor del orden de $1 \cdot 10^{-3}$ S/m; significativamente inferior a los valores máximos logrados con G1, G2 y G4. Esto es debido al menor tamaño lateral de las láminas de G5.

PA6 - G5		
% _m G5	Método Preparación	Conductividad Volumétrica (S/m)
	(IM / CM)	
0	IM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
0	CM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
5	IM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
5	CM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
7,5	IM	$1,00 \cdot 10^{-12}$
7,5	CM	$2,50 \cdot 10^{-8}$
10	IM	$3,90 \cdot 10^{-10}$
10	CM	$7,50 \cdot 10^{-6}$
15	IM	$3,68 \cdot 10^{-5}$
15	CM	$7,90 \cdot 10^{-4}$

Tabla 86. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G5, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).

La Figura 301 muestra los resultados de conductividad eléctrica según el método de preparación de los composites, observando diferencias de hasta

cuatro órdenes de magnitud entre ambos procedimientos. Esta diferencia es mayor en el límite de percolación

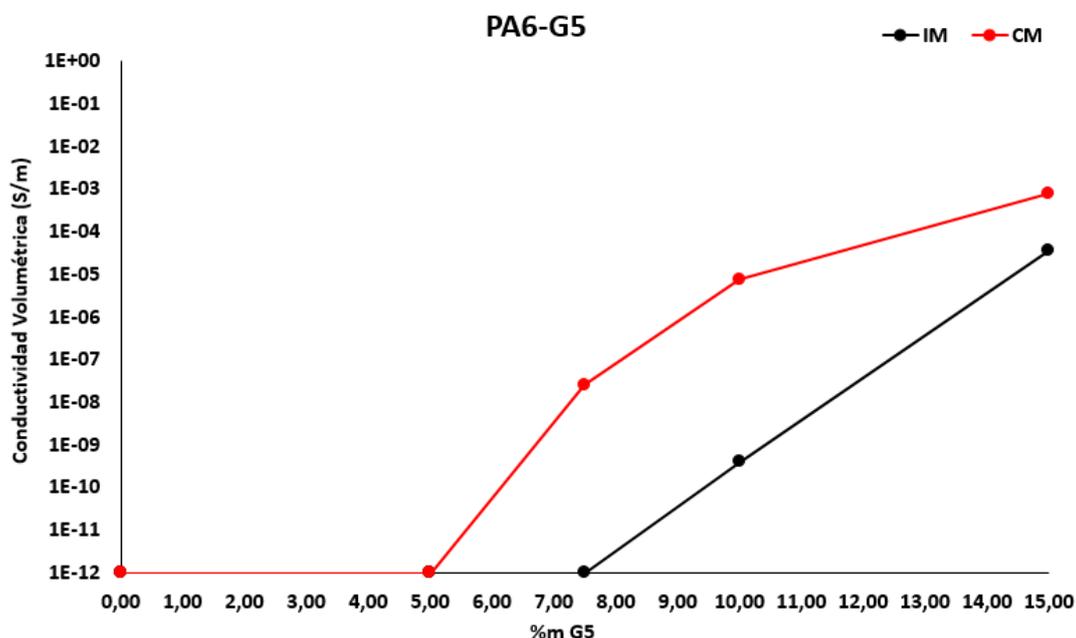


Figura 301. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G5 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).

4.4.5. Conclusiones sobre conductividad eléctrica de composites PA6-GRM

En la Figura 303 se recogen las curvas de conductividad eléctrica de los composites de PA6 con los diferentes materiales grafénicos.

Por una parte, los composites de PA6 con G1 y G2 (rGOs) presentan un umbral de percolación bajo, menor al 2% de carga en cualquier caso y alcanzan valores de más de 1S/m con cargas del 6% en los especímenes obtenidos mediante compresión.

Por otro lado, en los resultados de los composites de PA6 con G4 y G5 la percolación se observa a porcentajes de carga mayores. En el caso del material G4 es necesaria una carga mayor al 5% para alcanzar el umbral de percolación, mientras que G5 requiere un 10%.

Estas diferencias se deben a las características de los materiales grafénicos empleados. Como se ha descrito anteriormente, G1 y G2 tienen un área

específica superficial muy elevada (superior a los 400 m²/g en ambos casos), un alto grado de exfoliación y elevado tamaño lateral. Esto permite que haya gran número de partículas conductoras dentro de la matriz incluso a cargas muy bajas. Una adecuada dispersión de las mismas logra crear una red y alcanzar el umbral de percolación. Además, el porcentaje de oxígeno que estos rGO contienen es muy bajo.

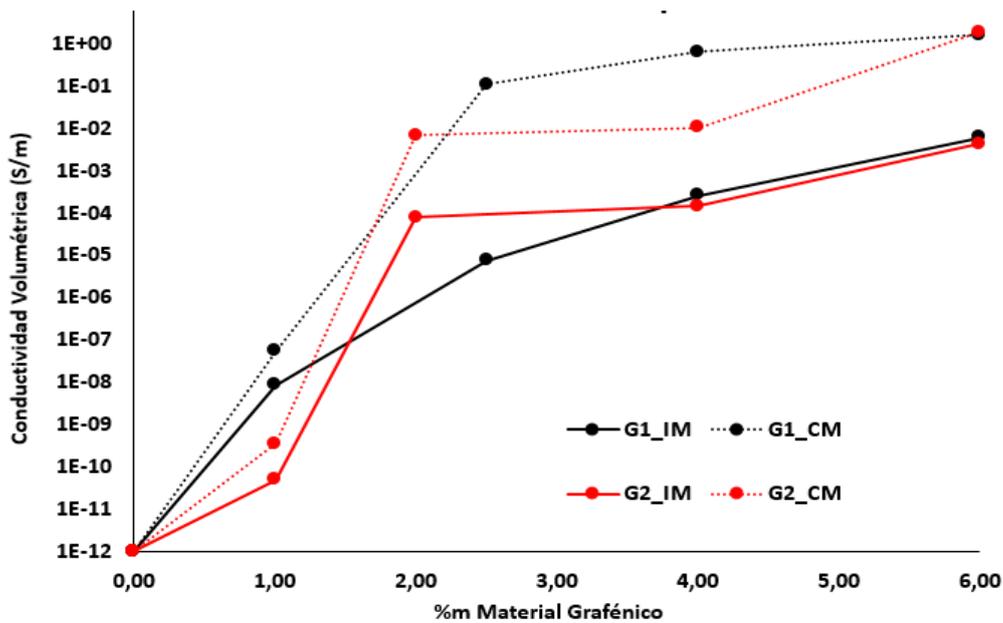


Figura 302. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de PA6 con los dos rGO empleados (G1 y G2), obtenidos mediante inyección y compresión.

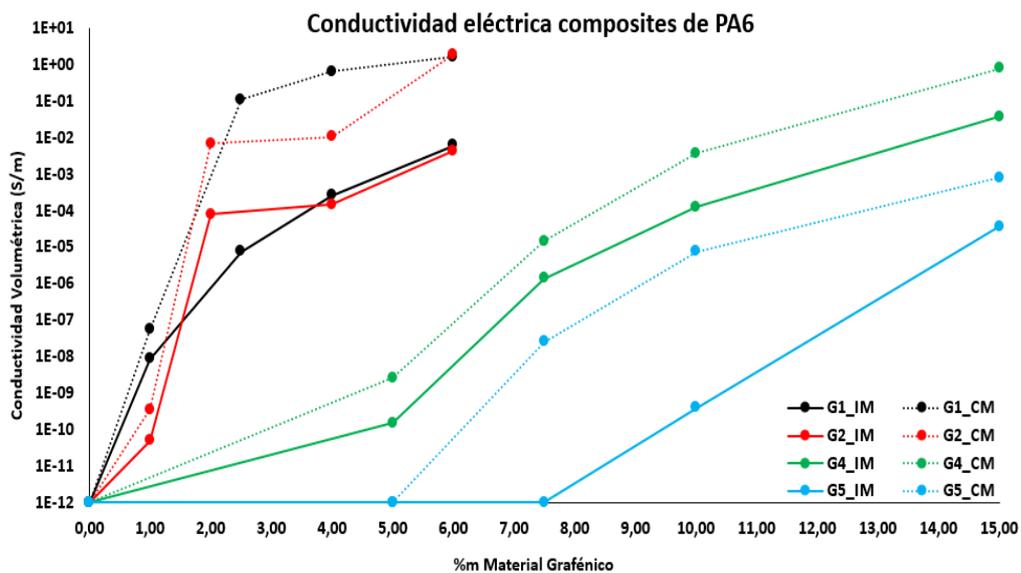
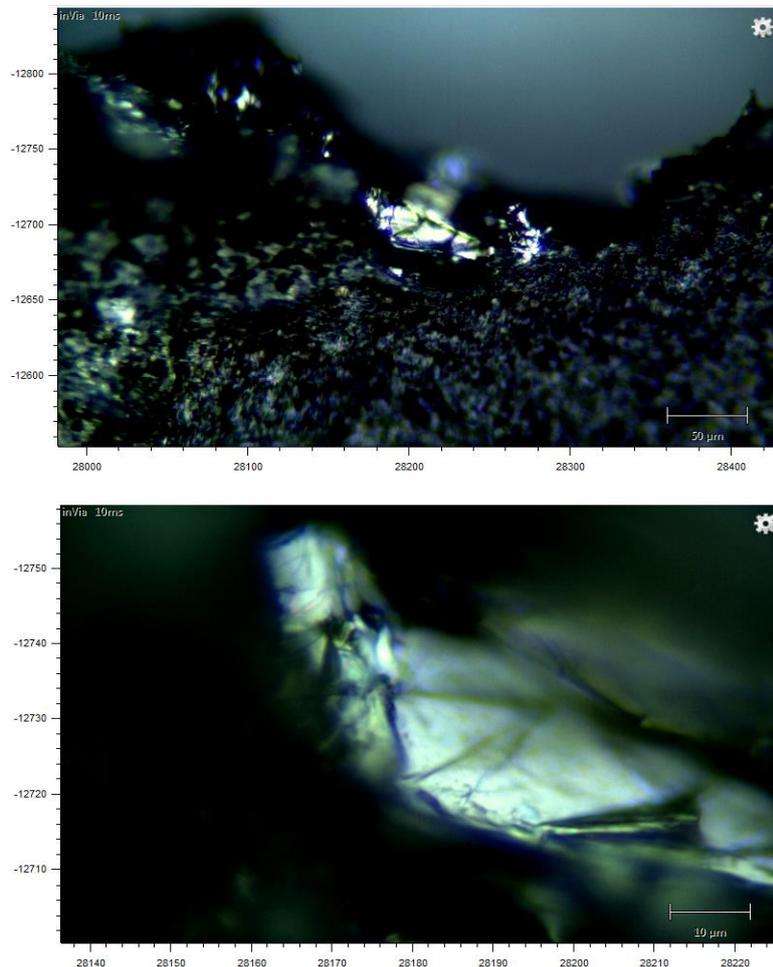


Figura 303. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de PA6 con los diferentes materiales grafénicos, obtenidos mediante inyección y compresión.



*Figura 304. Imágenes obtenidas en microscopio óptico del composite 5%*m* G4-PA6 obtenido mediante inyección (magnificación x20 en la imagen superior y x100 en la inferior).*

Para alcanzar el umbral de percolación con los composites de PA6-G4 es necesario más de un 5% de carga. El elevado tamaño lateral de G4 ha permitido obtener varias imágenes de microscopía óptica donde se observan partículas y un gran aglomerado de G4 de gran tamaño (ver Figura 304) relativamente aisladas entre sí dentro de la matriz, apreciándose zonas donde no hay GRM. La distribución no homogénea provoca que en las zonas ricas en matriz polimérica no haya conductividad eléctrica.

Los composites de PA6-G5 son los que mayor porcentaje de carga necesitan para llegar al umbral de percolación (10%). El pequeño tamaño lateral de G5 hace necesaria una mayor cantidad de carga para que exista el número de partículas necesarias para que se cree una red y exista percolación.

No se ha representado en este apartado la conductividad eléctrica de composites preparados de PA6-G6; ya que hasta el 15%_m de este GRM no se han obtenido aumentos en los valores de conductividad eléctrica; debido a que el tamaño lateral es muy pequeño.

En el apartado 4.5; se muestran los valores de conductividad eléctrica (y también térmica) de composites de PA6 y G6 de porcentajes de carga superior al 15% en peso. Como se observa en la Figura 306, un 50%_m de G6 en la matriz PA6 consigue una conductividad eléctrica de $2,60 \cdot 10^{-4}$ S/m.

4.5. Conductividad térmica de composites PA6-GRM

Para el estudio de la conductividad térmica, las probetas se han preparado mediante inyección.

Los materiales bidimensionales, como es el caso del grafeno y sus derivados, presentan grandes diferencias en su valor de conductividad térmica, en función de si se considera el valor de la conductividad en la dirección del plano o a través de él. El método para la determinación de la transmitancia térmica empleado nos dará como resultado la conductividad a través de la probeta, dada su configuración.

Teniendo en cuenta los materiales grafénicos empleados en este trabajo y las características necesarias para que un material presente conductividad térmica, cabe pensar que los materiales de tamaño lateral pequeño no serán adecuados para lograr elevada conductividad térmica. Además, los grados que se han obtenido mediante procesos de oxidación, que tienen un elevado contenido de defectos, tampoco serán buenos candidatos, ya que las posiciones defectivas suponen un impedimento para el movimiento de los fonones. De todos los grados de grafeno estudiados, el candidato que parece más adecuado para dotar a la matriz polimérica de alta conductividad térmica, sería el preparado mediante un proceso de oxidación y exfoliación (el G4) ya que tiene el mayor tamaño lateral y menor contenido en defectos.

También se han preparado composites de matriz PA6 con elevado porcentaje de carga de G6 para la determinación de su conductividad térmica (y también el estudio de la conductividad eléctrica). Pese a ser el material grafénico de menor tamaño lateral, se espera que su obtención mediante procesos de exfoliación permita obtener incrementos en los valores de conductividad cuando se trabaja con alto contenido de G6.

La Figura 305 muestra la variación de la conductividad térmica de los composites de PA6 con diferentes porcentajes en peso de G4. El composite con 15% en peso de G4 se queda aún por debajo del umbral de 1W/mK (0,85 W/mK), presentando un TCE (Termal Conductivity Enhancement) superior al 200%. El composite con mayor cantidad de G4 (20% en peso) supera el 1,75W/mK y el 550% de aumento.

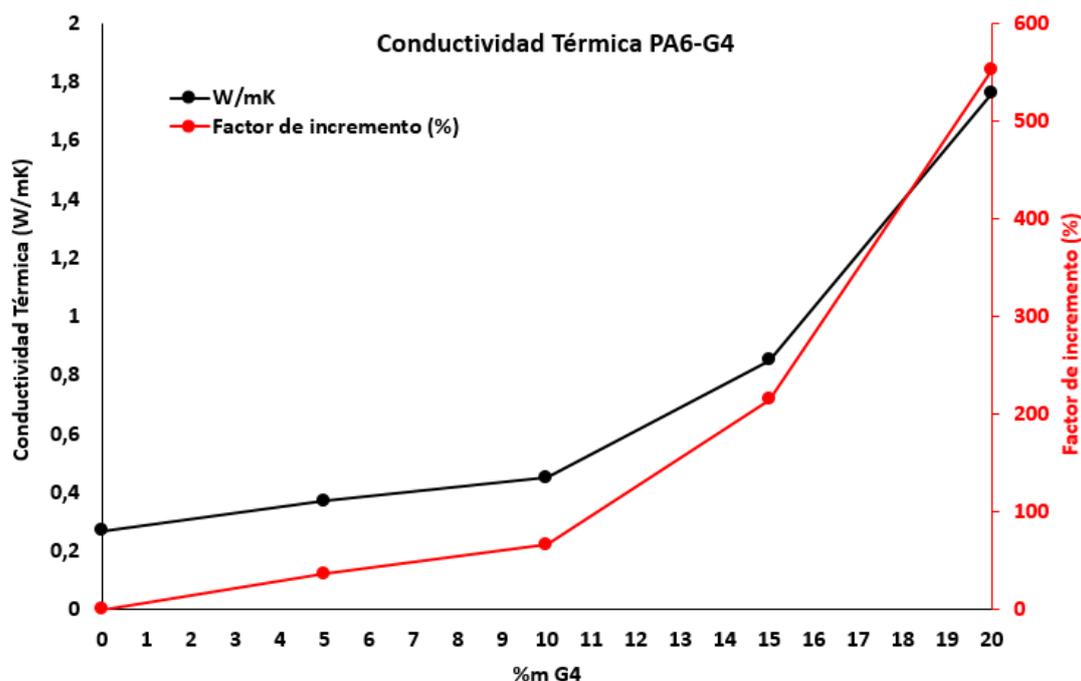


Figura 305. Representación gráfica de los valores de conductividad térmica (W/mK; en color negro) y los incrementos porcentuales respecto de la PA6 (%; en color rojo).

En la Figura 306 se muestra que es necesario un porcentaje de carga superior al 20%_m para lograr aumentar significativamente, tanto la conductividad térmica como eléctrica. Cuando el contenido de G6 es del 50%_m, el TCE es del

63% y la conductividad eléctrica se sitúa en torno a $1 \cdot 10^{-4}$ S/m (ocho órdenes de magnitud superior que la de la PA6 virgen).

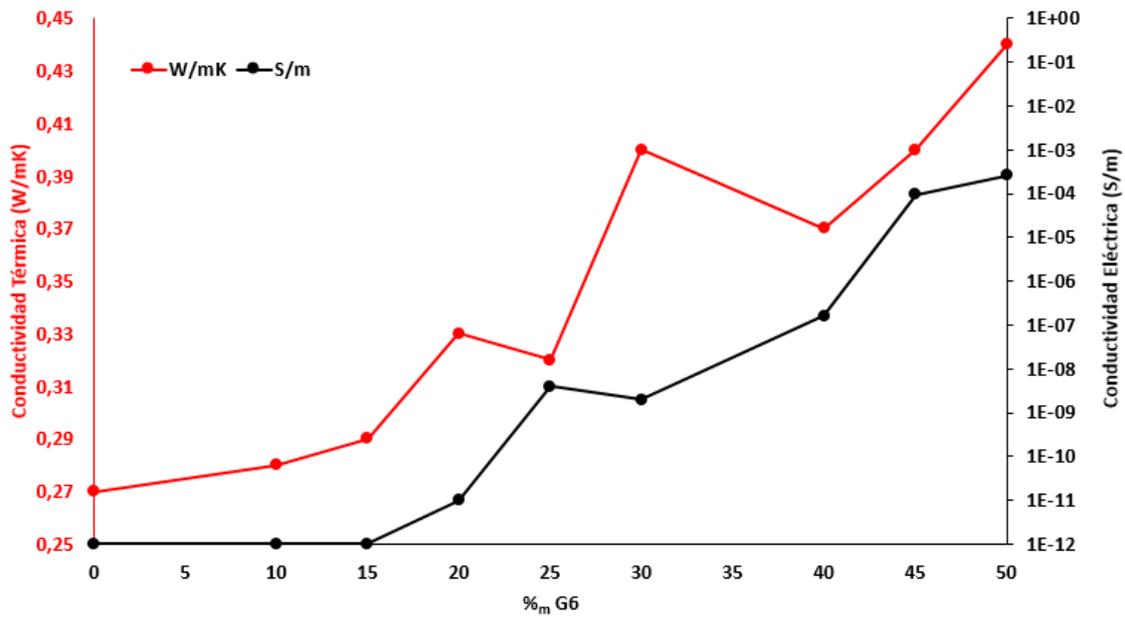


Figura 306. Representación gráfica de los valores de conductividad térmica (W/mK; en color rojo) y conductividad eléctrica (S/m; en color negro) de composites de PA6-G6 de diferente porcentaje de carga.

Capítulo 5.

Preparación y Caracterización de Composites Epoxi-GRM

5.1. Estudio de las condiciones de procesamiento de GRM-resina epoxi y su influencia en la viscosidad y conductividad eléctrica

Este apartado se plantean cuatro objetivos:

1. Optimización de los procedimientos de dispersión de los GRM para lograr elevada conductividad eléctrica de los composites termoestables de matriz epoxi.

2. Determinar la procesabilidad de la formulación en condiciones industriales. Se pretende evaluar el efecto en la viscosidad que los diferentes materiales grafénicos provocan cuando éstos se dispersan en la matriz. Es conocido y aceptado que la dispersión de la carga en una resina da lugar a aumentos en la viscosidad; sin embargo, se debe tener en cuenta que un incremento muy elevado en los valores de viscosidad puede provocar que la formulación no pueda manejarse o ser adecuada para trabajar de manera industrial e incluso a nivel laboratorio, o limitar en gran medida los procesos industriales en los que la misma puede emplearse.

3. Relacionar el aumento en la conductividad eléctrica con el incremento de la viscosidad de las dispersiones.

4. Analizar cómo la viscosidad de la dispersión y las condiciones de polimerización afectan a la conductividad eléctrica de los composites.

Conscientes de la importancia del comportamiento mecánico de la resina epoxi cuando se introducen cargas, como en este caso los GRMs; el anexo 1 recoge los resultados obtenidos al emplear varios de estos materiales.

5.1.1. Determinación de tiempo y velocidad de procesamiento

Este estudio se ha llevado a cabo sobre los materiales grafénicos G1 y G2 (rGOx de elevado tamaño lateral) y G4 (Ox-GIC) ya que son los grados que han mostrado umbrales de percolación más bajos, tanto en PA6 como en epoxi (apartado 4.4). En este caso se va a trabajar con porcentajes de carga de 0,15 y 0,25%_m, que nos permiten visualizar cambios significativos en los valores de viscosidad y conductividad eléctrica.

Se pretende optimizar las condiciones de dispersión (tiempo y velocidad de agitación, como recoge la Tabla 88) para lograr desaglomerar las láminas de

los GRM, minimizando la ruptura del tamaño lateral; y por tanto, optimizar las propiedades del composite.

Para lograr este fin, se trabaja siguiendo el siguiente protocolo:

- 1) Se realizan dispersiones de GRMs en la parte A de la resina epoxi, de acuerdo a las condiciones presentadas en la Tabla 87 y Tabla 88:

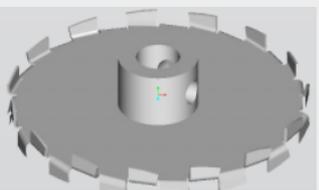
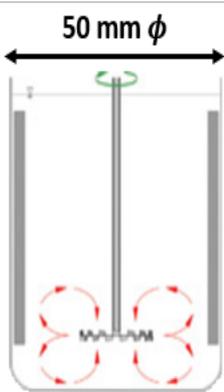
PARÁMETROS FIJOS DISPERSIÓN			
INSTRUMENTO	HÉLICE	DIÁMETRO ENVASE	RESINA EPOXI
DISPERMAT LC-75	25mm ϕ Morfología cowles	50 mm	RX771C
			75g

Tabla 87. Parámetros fijos para la preparación de dispersiones de GRM en resina epoxi.

PARÁMETROS VARIABLES DISPERSIÓN	
VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (min)
50	5
1.000	5
20.000	5
20.000	20
20.000	60

Tabla 88. Parámetros variables (velocidad y tiempo) para la preparación de dispersiones de GRM en resina epoxi.

Las diferentes velocidades de agitación seleccionadas se prueban a tiempos cortos (5 minutos) para intentar optimizar el proceso y evitar la disminución del tamaño lateral de los planos de los GRMs. Además, en el caso de las dispersiones a mayor velocidad (20.000 rpm) se alargan los tiempos de mezclado a 20 y 60 minutos, con el fin de estudiar si un mayor tiempo de dispersión puede inducir cambios en los valores de viscosidad y/o conductividad eléctrica (mediante la modificación de la dispersión).

A mayor fuerza de cizalla, cabe esperar un mayor grado de dispersión y menor número de agregados. Sin embargo, se debe tener en cuenta que es posible la ruptura de las partículas, lo cual reduciría su tamaño lateral y por tanto, la conductividad eléctrica; según la teoría de percolación.¹⁸³

- 2) Se estudia la viscosidad de las dispersiones tras ser desgasificadas.
- 3) Una vez agitado según las condiciones de trabajo, se continua con el proceso según esquematiza la Figura 135, que se muestra de nuevo, a continuación; hasta preparar las probetas necesarias.

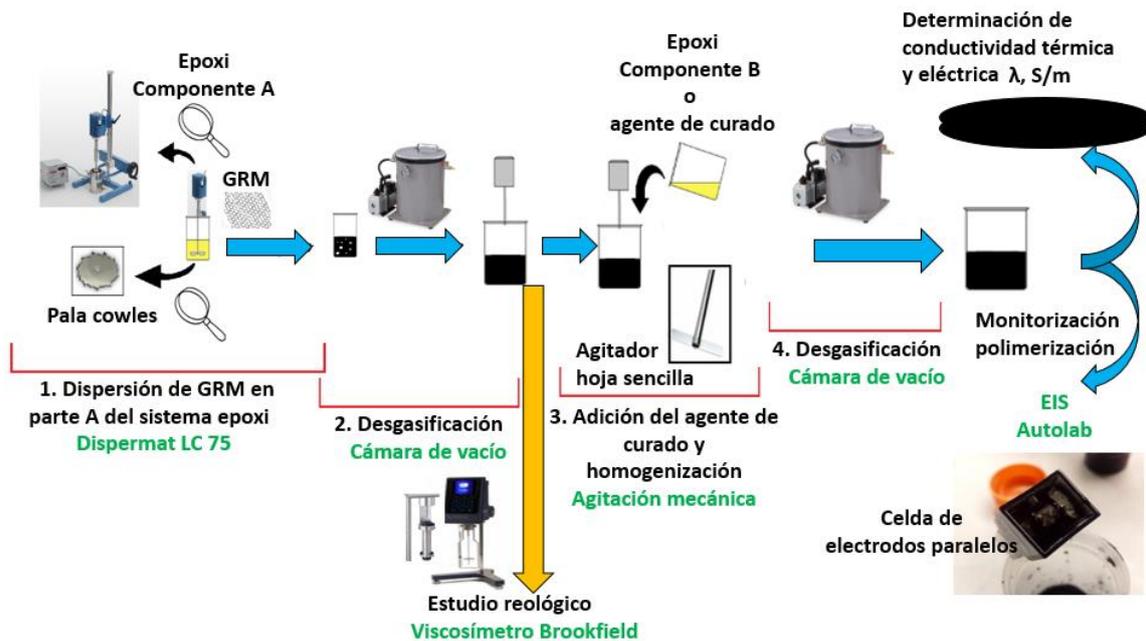


Figura 135. Representación esquemática del proceso de preparación de composites epoxi-grafeno.

- 4) Los especímenes obtenidos tras la polimerización (que se realiza a temperatura ambiente si no se indica lo contrario) se emplean para la determinación de conductividad eléctrica y/o térmica.

5.1.2. Resina Virgen

Se ha medido la viscosidad de la resina sin aditivar, sometida a diferentes condiciones de dispersión. Como se observa en la Tabla 89, la variación es pequeña; un total de 10cP en todo el rango estudiado. De todas formas, cabe destacar que el resultado obtenido es más bajo cuando se dispersa a 1.000 y 20.000 rpms durante 5 minutos; alcanza su máximo a 20.000 rpms@60min y se mantiene en valores intermedios a 50rpms@5min.

La resina epoxi, sin aditivos, y previamente a su polimerización, suele mostrar un comportamiento newtoniano cuando se aplican velocidades de corte bajas; mientras que al aumentarlas, el comportamiento es típico de sistemas pseudoplásticos.³³¹

Resina epoxi virgen	
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)
50 rpm @ 5 min	230
1.000 rpm @ 5 min	225
20.000 rpm @ 5 min	225
20.000 rpm @ 30 min	233
20.000 rpm @ 60 min	235

Tabla 89. Valores de viscosidad de la resina virgen tras ser sometida a diferente cizalla y tiempo.

5.1.3. G1 (rGOx de 20-40µm)

- 0,15%_m

Las dispersiones muestran mayor viscosidad cuando se someten a velocidad alta (20.000 rpm). En estas condiciones se obtienen composites en los que la conductividad eléctrica se incrementa hasta en siete órdenes de magnitud. La Figura 307 muestra el comportamiento de conductividad y viscosidad, observándose que la tendencia similar en ambos parámetros.

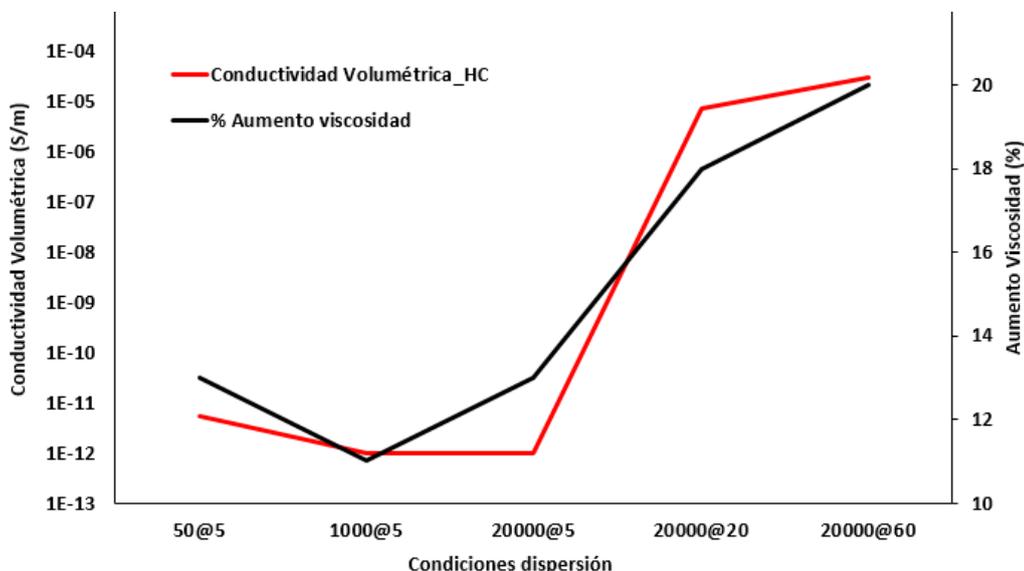


Figura 307. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G1 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).

Las dispersiones preparadas a bajas revoluciones y a 20.000 rpms durante tiempo corto dan lugar a composites en los cuales el aumento de conductividad eléctrica es pequeño ($\sim 10^{-10}$ a 10^{-11} S/m, frente a la resina virgen, que está en $< 10^{-12}$ S/m). Sin embargo, en las dispersiones preparadas a 20.000 rpms durante tiempos más largos, se producen aumentos de hasta seis órdenes de magnitud en el valor de conductividad ($\sim 10^{-6}$ S/m). La viscosidad de estas dispersiones (20.000@20min y 20.000@60min) es ligeramente superior ($\sim 20\%$).

La posibilidad de lograr valores de conductividad eléctrica elevados, manteniendo la viscosidad relativamente baja es una ventaja para la procesabilidad y aplicación industrial de estas formulaciones (Tabla 90).

Epoxi - 0,15%_m - G1			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	260	13	$5,52 \cdot 10^{-12}$
1.000 rpm @ 5 min	250	11	$1,00 \cdot 10^{-12}$
20.000 rpm @ 5 min	265	13	$1,00 \cdot 10^{-12}$
20.000 rpm @ 20 min	275	18	$1,44 \cdot 10^{-6}$
20.000 rpm @ 60 min	280	20	$2,97 \cdot 10^{-5}$

Tabla 90. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15%_m de G1.

- **0,25%_m**

En el caso de las dispersiones con 0,25% en peso de G1 se observa un comportamiento similar al comentado para las formulaciones con 0,15%_m.

La conductividad eléctrica aumenta al incrementar la velocidad y el tiempo de dispersión, desde el rango de $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ S/m, cuando se dispersa a 50rpm@5min, hasta $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ S/m cuando se aplican 20.000 rpm@20-60min.

La viscosidad de todas las dispersiones es significativamente mayor que la observada en los composites con 0,15%_m de G1, debido al mayor porcentaje de GRM. La viscosidad es de ~ 310 cP (38% de incremento) en las mezclas de baja cizalla, mientras que en las de altas rpms se sitúa en torno al 350 cP (50% de incremento).

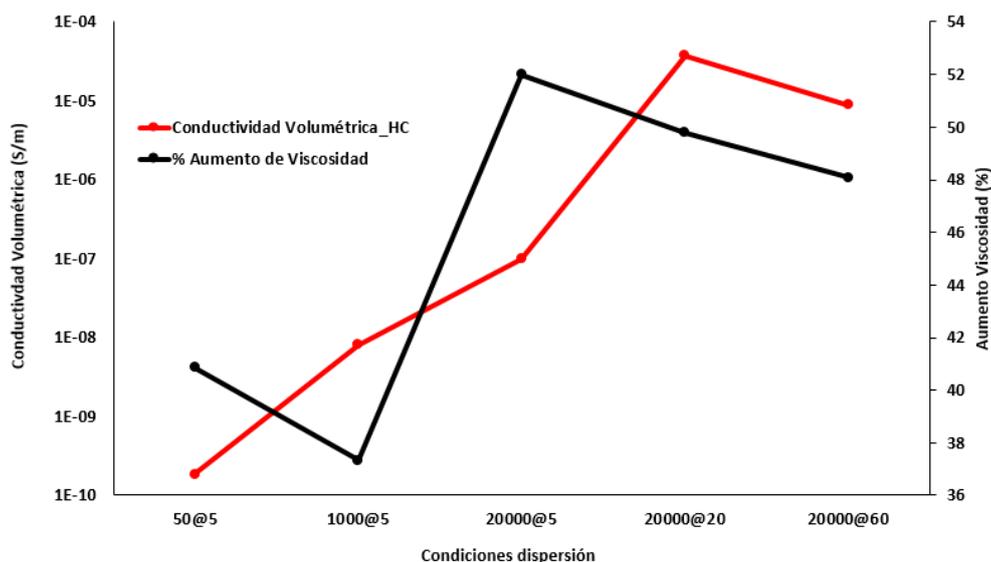


Figura 308. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G1 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).

A pesar del aumento de carga, los valores de conductividad eléctrica, no aumentan significativamente respecto de las dispersiones al 0,15%_m de G1.

Epoxi - 0,25% _m -G1			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	324	41	$1,84 \times 10^{-10}$
1.000 rpm @ 5 min	309	37	$8,10 \times 10^{-9}$
20.000 rpm @ 5 min	342	52	$9,96 \times 10^{-8}$
20.000 rpm @ 20 min	350	50	$3,73 \times 10^{-5}$
20.000 rpm @ 60 min	348	48	$8,90 \times 10^{-6}$

Tabla 91. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25%_m de G1.

La representación del esfuerzo de cizalla frente al perfil de velocidades (shear rate) muestra ligeras diferencias según las condiciones de dispersión; especialmente en el incremento del valor de la pendiente cuando se comparan bajas (50 y 1.000 rpm) y altas revoluciones (20.000rpm). Todas las dispersiones muestran un buen ajuste ($R^2 > 0,99$); sin embargo, los valores de

ordenada en el origen permiten notar desviaciones hacia comportamientos pseudoplásticos; de lo cual se habla en el apartado 5.2.1.

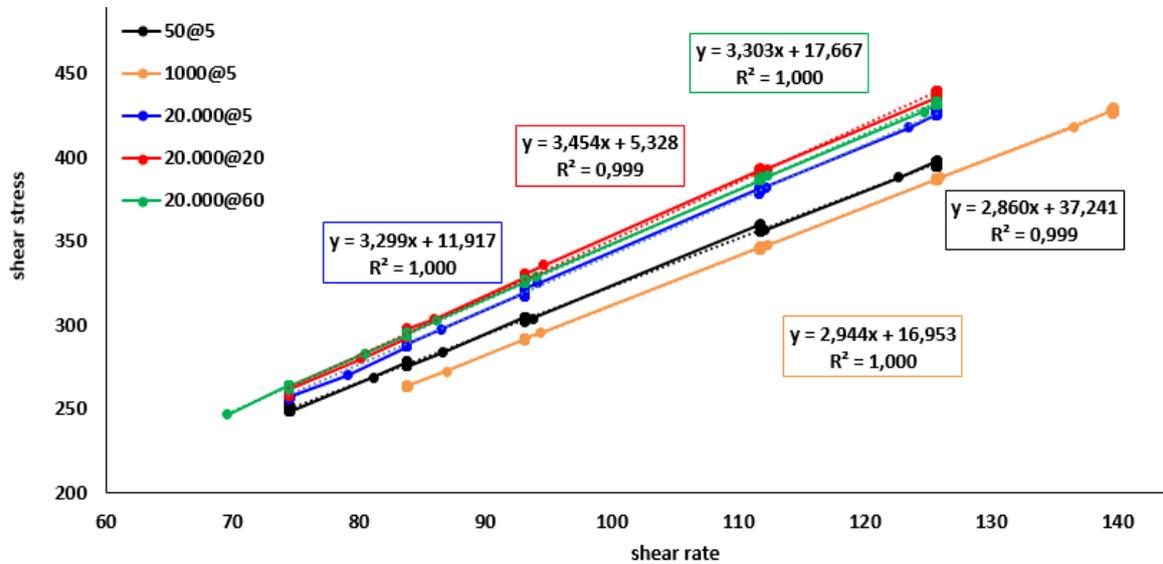


Figura 309. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad, y su ajuste lineal para las dispersiones de 0,25%_m de G1 en resina epoxi bajo diferentes condiciones.

5.1.4. G2 (rGOx de 50-70µm)

Como veremos a continuación, en el caso de G2, el aumento en viscosidad es muy superior a los que se han observado en G1 (rGO de tamaño lateral medio menor). A continuación se muestran los resultados para las dispersiones con 0,15 y 0,25%_m de G2.

- 0,15%_m G2

A 1000 rpm, tanto la conductividad eléctrica como la viscosidad disminuyen ligeramente. Sin embargo, cuando se aplican 20.000 rpm, y por lo tanto, alta cizalla, se logran composites de conductividad eléctrica en el rango de $1 \cdot 10^{-6}$ S/m y una viscosidad en torno a 360cP (55-65% de aumento). Esto se debe a una mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz al someterlas a altas fuerzas de cizalla; los aglomerados se rompen logrando un mayor número de partículas, que quedan distribuidas de una manera más homogénea.

Al aumentar la velocidad de agitación a 20.000 rpms, se produce un incremento en los valores de la conductividad eléctrica de los composites ($\sim 10^{-4}$ a 10^{-6} S/m).

Epoxi - 0,15% _m G2			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	315	37	$1,10 \cdot 10^{-10}$
1.000 rpm @ 5 min	285	27	$7,85 \cdot 10^{-11}$
20.000 rpm @ 5 min	369	64	$1,12 \cdot 10^{-6}$
20.000 rpm @ 20 min	363	56	$2,69 \cdot 10^{-6}$
20.000 rpm @ 60 min	395	68	$4,61 \cdot 10^{-4}$

Tabla 92. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15%_m de G2.

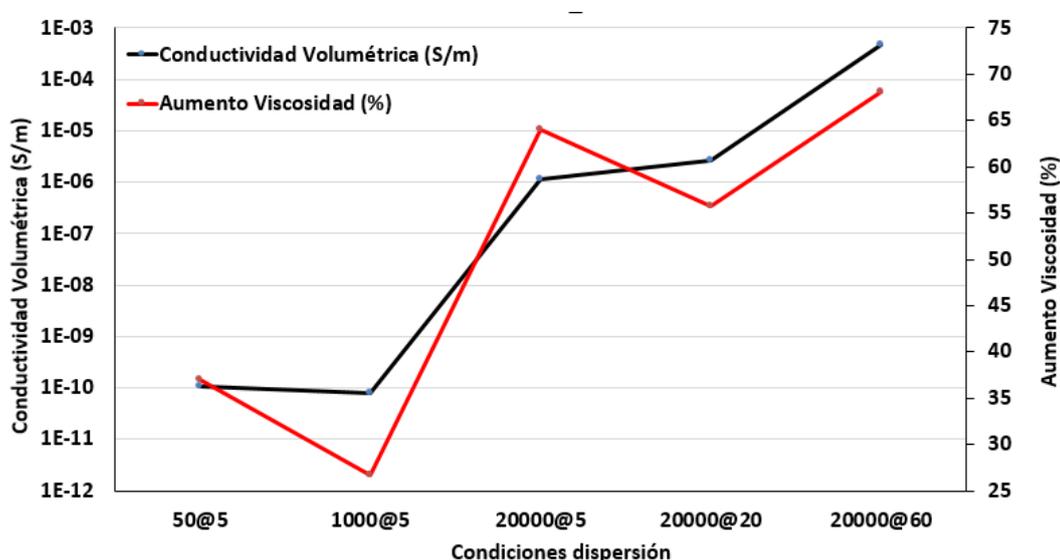


Figura 310. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G2 e incremento de la viscosidad de las dispersiones (ante de su polimerización).

El aumento en los valores de viscosidad muestra un comportamiento similar al observado con el material G1: la viscosidad aumenta en todos los casos estudiados, observándose el mayor aumento cuando la mezcla se somete a 20.000 revoluciones por minuto.

Cuando se dispersa a 50 rpm, tanto la viscosidad como la conductividad eléctrica no muestran aumentos significativos. Este hecho está probablemente relacionado con la baja cizalla empleada, que no es suficiente para desaglomerar los aglomerados de gran tamaño del rGO G2, y crear una buena

dispersión de las partículas en la matriz; sin posibilitar la creación de un camino de conducción.

El ajuste de los valores de las dispersiones con 0,15%_m de G2 de acuerdo a la Ecuación 21 (Figura 311), muestra que los valores obtenidos para la ordenada en el origen son elevados; excepto en el caso de la dispersión realizada a 20.000 rpms durante 60 minutos; que parece mantener un comportamiento Newtoniano.

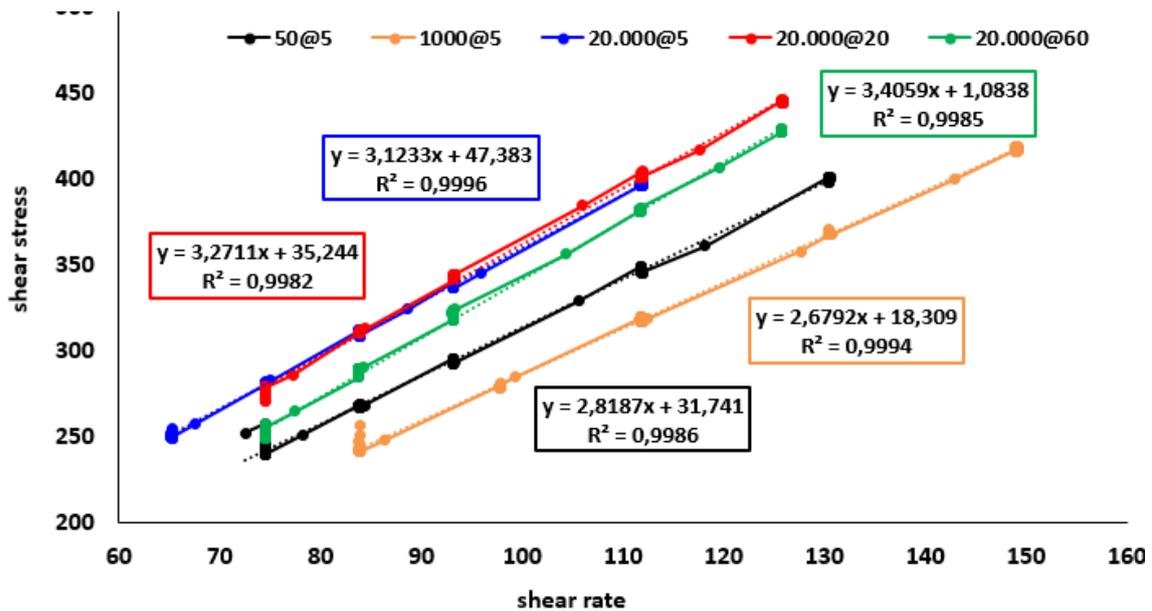


Figura 311. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad, y su ajuste lineal para las dispersiones de 0,15%_m de G2 en resina epoxi bajo diferentes condiciones.

La Figura 312 muestra el ajuste de los resultados experimentales de acuerdo a la Ecuación 22, donde las dispersiones muestran un buen ajuste, indicando la tendencia pseudoplástica (excepto en el caso de 20.000 rpm @ 60 min).

Este hecho se sustenta además en el comportamiento observado en la representación logarítmica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (Figura 312); donde se observa que la dispersión de menor pendiente (muy cercana al cero) es la procesada a 20.000 rpm durante una hora. De acuerdo con algunos estudios publicados, debe presentar menor tasa de aglomerados que el resto de dispersiones.²⁰¹

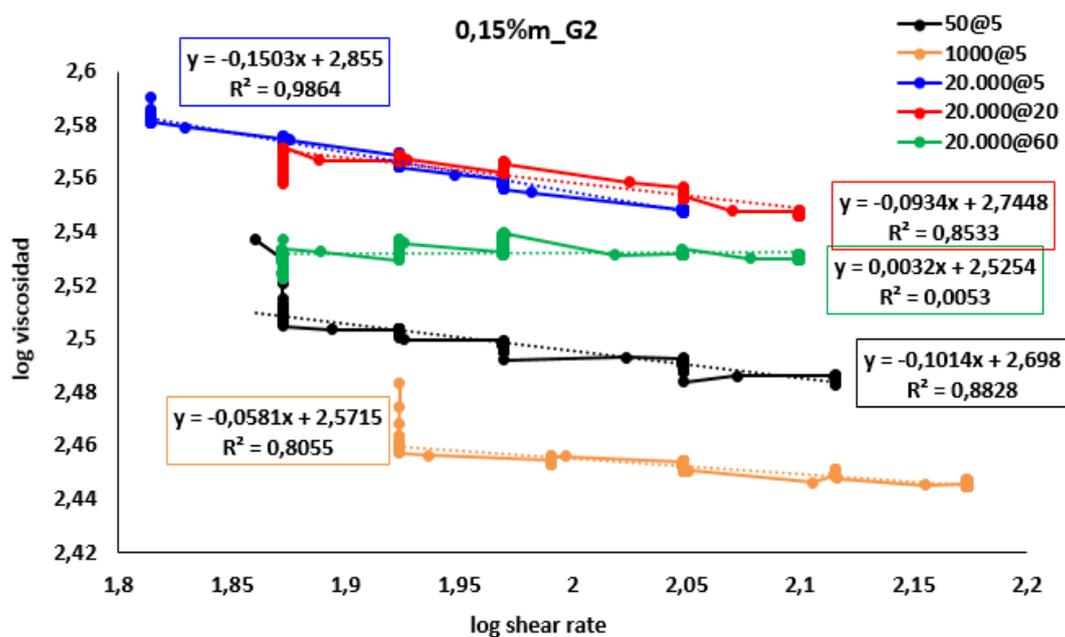
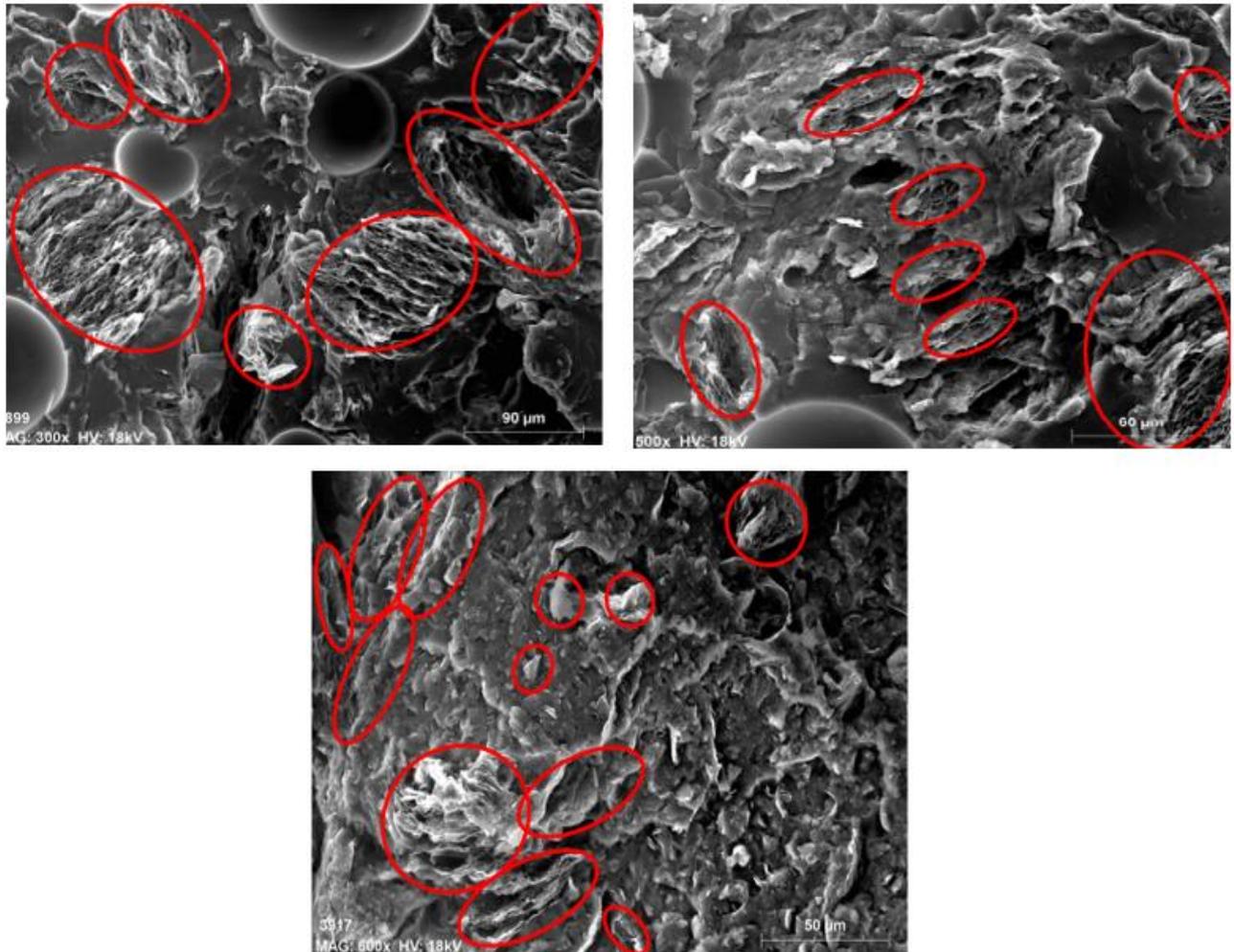


Figura 312. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs el logaritmo de la velocidad de las dispersiones de 0,15%_m de G2 preparadas en diferentes condiciones.

Para analizar la dispersión de las láminas de GRMs y tal como se comenta en el apartado experimental, los composites se someten a criofractura y se observan en SEM.

En todos ellos se observan aglomerados con forma de acordeón y zonas sin láminas de rGO (ver micrografías de la Figura 313, que corresponden a los composites con 0,15%_m de G2 obtenidos aplicando diferentes rpms). Sin embargo, en las dispersiones sometidas a menores rpms (50rpms), los aglomerados son de mayor tamaño. Se observan aglomerados de elevado tamaño lateral (>100μm) ya que la fuerza de cizalla ejercida no rompe el plano y se mantiene en el orden que presenta el G2; pero tampoco rompe los aglomerados en la dirección perpendicular al plano del grafeno. Los aglomerados tienen un tamaño en el eje Z que supera en muchos casos las cien micras. Este elevado tamaño hace que los agregados no establezcan buen contacto entre sí, de manera que, aunque aumente la conductividad en dos órdenes de magnitud frente a la resina virgen, no es posible obtener una conductividad eléctrica elevada.



*Figura 313. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones del composite de 0,15%*m* de G2, sometido a criofractura. Se observan en rojo aglomerados de las láminas de grafeno. La imagen a) corresponde a la dispersión en condiciones 50rpm@5min; b) 1.000rpm@5min y c) 20.000@5min.*

En el caso de la dispersión realizada a 1.000 rpms, las imágenes de SEM muestran aglomerados de menor tamaño que en el caso de 50 rpm (100x100 μm). Además, se observa que la distancia entre ellos es mayor, por lo que la distancia de salto o hopping será también mayor y no permitirá establecer caminos de conducción. Esto se evidencia con el valor de conductividad eléctrica observado en el composite ($\sim 10^{-11}$ S/m); menor que a 50 rpms.

Sin embargo, en las imágenes de SEM del composite obtenido después de una hora de dispersión a 20.000 rpm se observa una clara disminución de la aglomeración; de manera que las láminas de G2 ocupan más área de la resina. La distribución más homogénea de las láminas permite mayor contacto entre ellas, y como se ha comentado, un incremento en la

conductividad eléctrica ($\sim 10^{-4}$ S/m), lo que está de acuerdo con la imagen de SEM observada (Figura 313c).

También hay que destacar que en la mayor parte de las micrografías de SEM del composite dispersado durante una hora a 20.000rpms se ha observado un tamaño lateral del grafeno unas 10-20 micras, inferior a los observados cuando se trabaja a 50 y 1.000rpms (Figura 313c).

- **0,25%_m G2**

Cuando aumenta el contenido de G2, la conductividad eléctrica de estos composites es de $\sim 10^{-4}$ S/m a altas rpms, mientras que a 50 rpms queda dos órdenes de magnitud por debajo ($\sim 10^{-6}$ S/m). Las dispersiones del 0,25%_m de G2 muestran un aumento de la viscosidad significativamente mayor a lo observado para el mismo porcentaje de G1.

Epoxi - 0,25% _m G2			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	440	91	$2,43 \cdot 10^{-6}$
1.000 rpm @ 5 min	387	72	$1,00 \cdot 10^{-11}$
20.000 rpm @ 5 min	817	263	$1,67 \cdot 10^{-4}$
20.000 rpm @ 20 min	767	229	$1,79 \cdot 10^{-4}$
20.000 rpm @ 60 min	785	234	$2,03 \cdot 10^{-4}$

Tabla 93. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25%_m de G2.

La Tabla 93 y la Figura 314 recogen las variaciones de viscosidad y conductividad eléctrica; observándose una clara diferencia cuando se dispersa a 1.000 rpm. Bajo estas condiciones, se obtienen los valores más bajos, tanto de viscosidad (387 cP) como de conductividad eléctrica (10^{-11} S/m). Esto puede estar relacionado con una dispersión que no logra romper los aglomerados, como muestra la Figura 315.

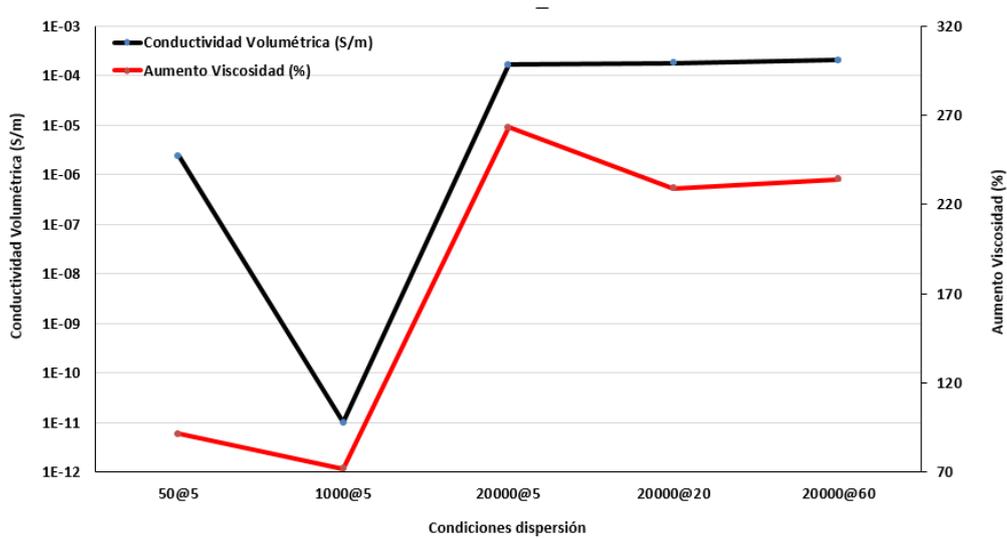


Figura 314. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G2 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).

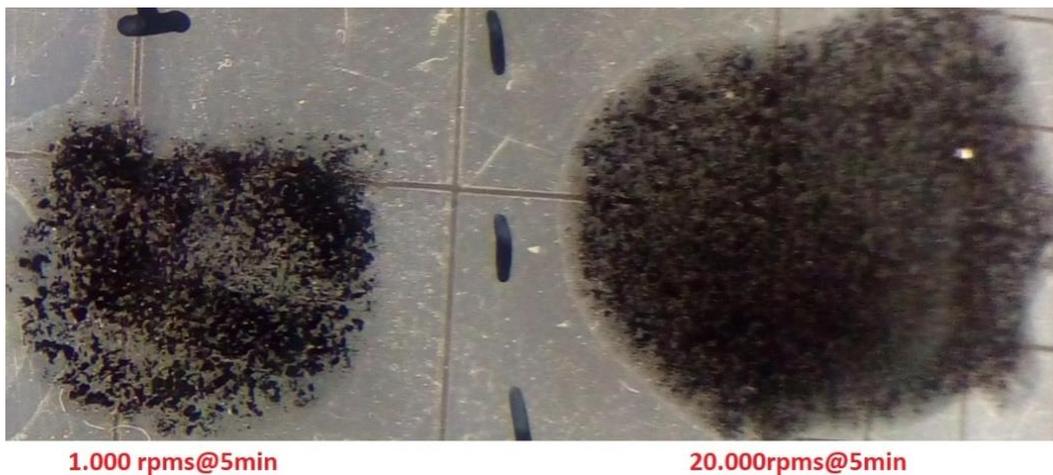


Figura 315. Fotografía de las dispersiones al 0,25% m de G2 en diferentes condiciones sobre portamuestras.

5.1.5. G4 (OxGIC)

- 0,15% m G4

El OxGIC G4 es el material grafénico de mayor tamaño lateral de todos los que se han empleado en este trabajo (80-100 μ m). En algunas de las dispersiones de G4 en la matriz epoxi se han observado agregados de tamaño superior a las 300 μ m, con forma de acordeón o gusano (comúnmente denominado *worms*, en inglés). Se debe tener en cuenta este dato a la hora de determinar la fuerza de cizalla que es necesaria aplicar para lograr una

dispersión de las láminas y evitar la posible segregación que puede tener lugar una vez procesado.

Las dispersiones de G4 a bajas rpms no logran un mezclado homogéneo del material en la matriz. La Figura 316 muestra agregados de un tamaño lateral muy elevado; superior a las 200 μm , y zonas ricas en resina, donde prácticamente no se encuentra material grafénico.

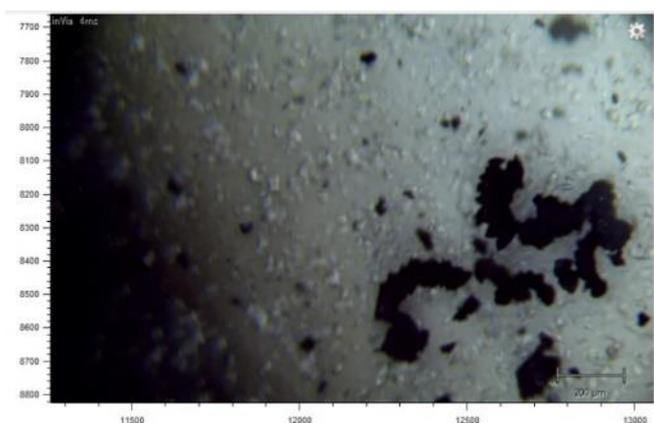


Figura 316. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (50rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x5.

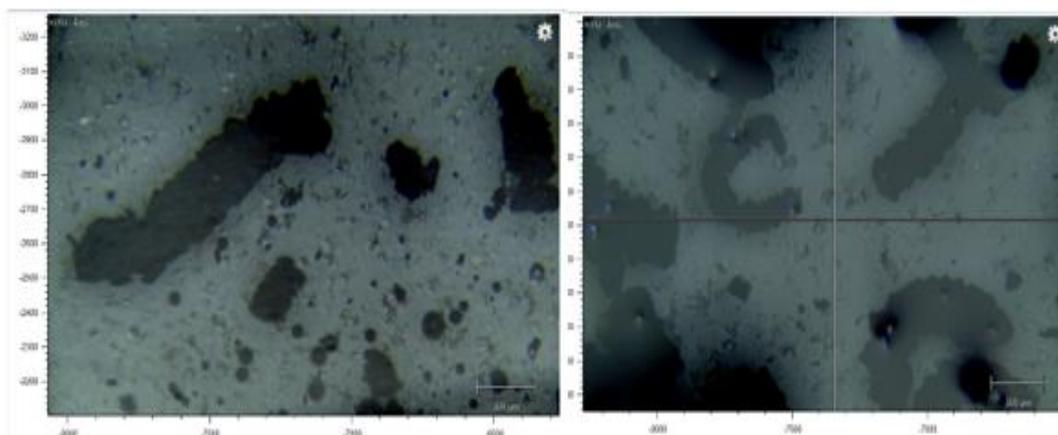


Figura 317. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (1.000rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x5.

La Figura 317 muestra agregados de G4 de tamaño elevado y de morfología tipo *gusano*, aunque en menor proporción que en el caso de la dispersión de 50rpms. Se aprecian zonas ricas en resina y un mayor número de partículas.

Por el contrario, en la Figura 318, correspondiente a la formulación obtenida tras 5 minutos a 20.000rpms; la dispersión es mucho más homogénea que

en los casos anteriores y no se aprecia la morfología *tipo acordeón* del GRM, apreciable en las preparaciones a baja cizalla.

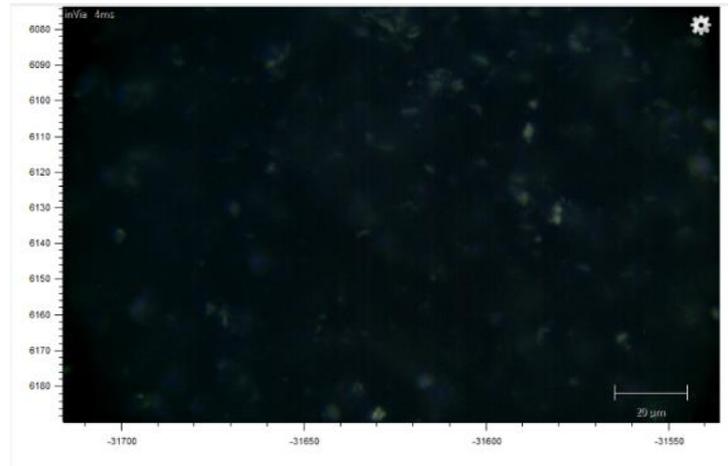


Figura 318. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (20.000rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x20.

Al igual que en los casos anteriores, se ha medido la viscosidad de las dispersiones de G4 en resina epoxi preparadas en diferentes condiciones y también la conductividad eléctrica de los composites obtenidos tras la polimerización de estas dispersiones.

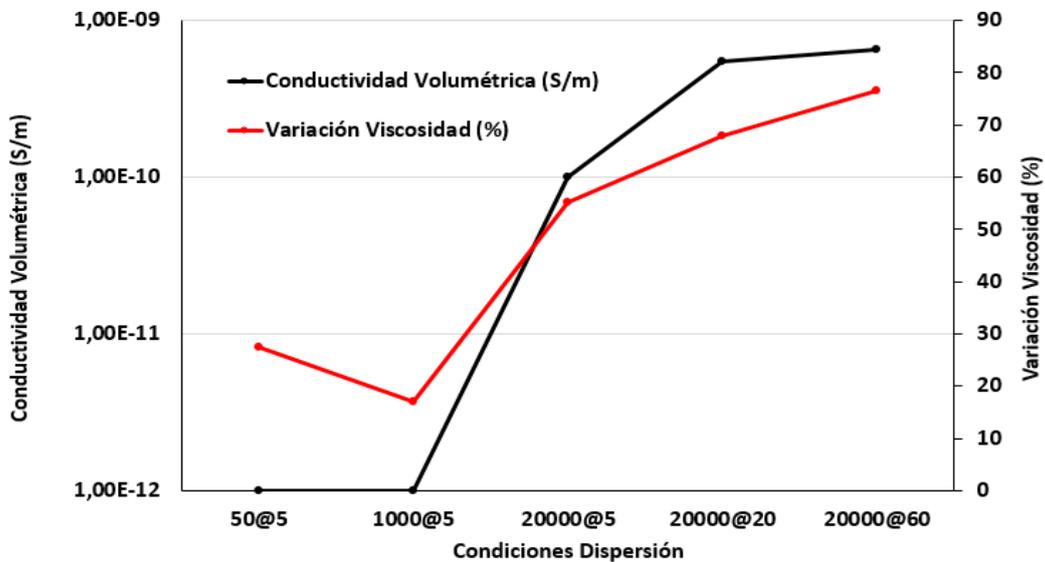


Figura 319. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G4 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).

La Tabla 94 y la Figura 319 muestran ambos resultados. La viscosidad aumenta por encima del 50% cuando la velocidad de agitación es de 20.000 rpm; alcanzando un aumento del 77% cuando el tiempo de dispersión llega hasta una hora. Estos valores de viscosidad son significativamente superiores respecto de los obtenidos a bajas revoluciones (y por tanto menores fuerzas de cizalla).

Las dispersiones preparadas a 50 y 1000 rpms, no permiten incrementar la conductividad de la resina; mientras que cuando se aplican 20.000 rpm, el valor de conductividad se sitúa en el rango de 10^{-9} S/m. La conductividad eléctrica aumenta ligeramente cuando se alarga el tiempo de agitación, probablemente porque se logra desaglomerar las láminas sin disminuir significativamente el tamaño lateral de las partículas. Es necesario destacar la elevada influencia que el tamaño lateral de los GRM presenta en la conductividad eléctrica, como ya ha sido propuesto.

Epoxi - 0,15%_m G4			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	293	27	$1,00 \cdot 10^{-12}$
1.000 rpm @ 5 min	263	17	$1,00 \cdot 10^{-12}$
20.000 rpm @ 5 min	349	55	$1,00 \cdot 10^{-10}$
20.000 rpm @ 20 min	391	68	$5,50 \cdot 10^{-10}$
20.000 rpm @ 60 min	415	77	$6,50 \cdot 10^{-10}$

Tabla 94. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15%_m de G4.

- 0,25%_m de G4

De manera similar al comportamiento observado en los composites de G4 de menor concentración (0,15%_m), la conductividad eléctrica de los composites preparados a 20.000rpms aumenta hasta 10^{-6} - 10^{-7} S/m. Sin embargo, las formulaciones sometidas a velocidades de agitación bajas no incrementan la conductividad eléctrica respecto de la resina virgen (Figura 320 y Tabla 94).

Cuando el porcentaje de G4 en resina epoxi es del 0,25% en peso, el incremento de la viscosidad es muy similar al obtenido cuando se dispersa el

0,15%_m (Figura 319). El material G4 produce un aumento de viscosidad menor a los observados en el caso de G1 y G2. Este hecho puede asociarse al mayor espesor de G4 y, por lo tanto, al menor número de partículas en la dispersión; lo que provoca que la viscosidad no sea tan elevada como en el caso de los materiales G1 y G2.

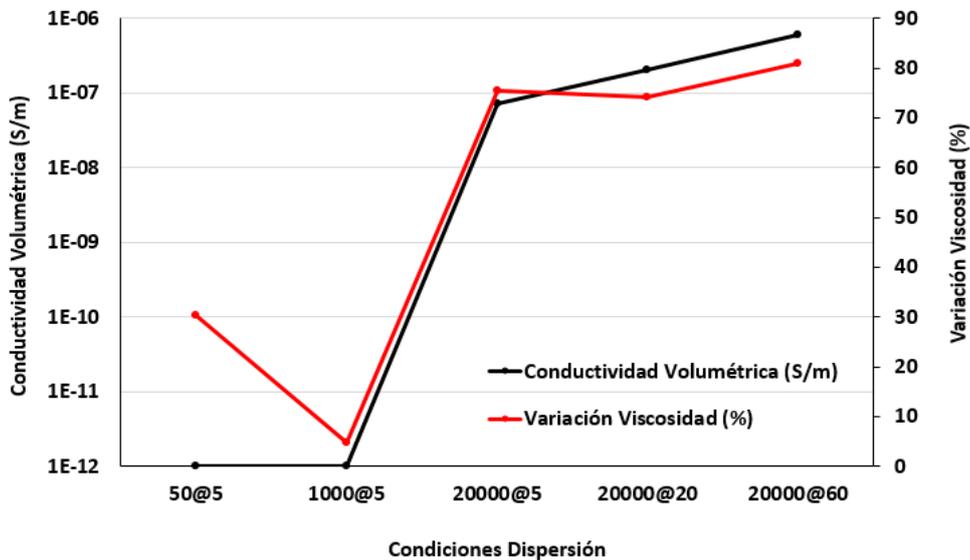


Figura 320. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G4 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).

Epoxi - 0,25% _m G4			
CONDICIONES de DISPERSIÓN	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
50 rpm @ 5 min	300	30	1,00*10 ⁻¹²
1.000 rpm @ 5 min	236	5	1,00*10 ⁻¹²
20.000 rpm @ 5 min	395	76	7,16*10 ⁻⁸
20.000 rpm @ 20 min	406	74	2,05*10 ⁻⁷
20.000 rpm @ 60 min	425	81	6,07*10 ⁻⁷

Tabla 95. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25%_m de G4.

En este caso, los resultados experimentales se ajustan a un comportamiento Newtoniano, como se observa en la Figura 321.

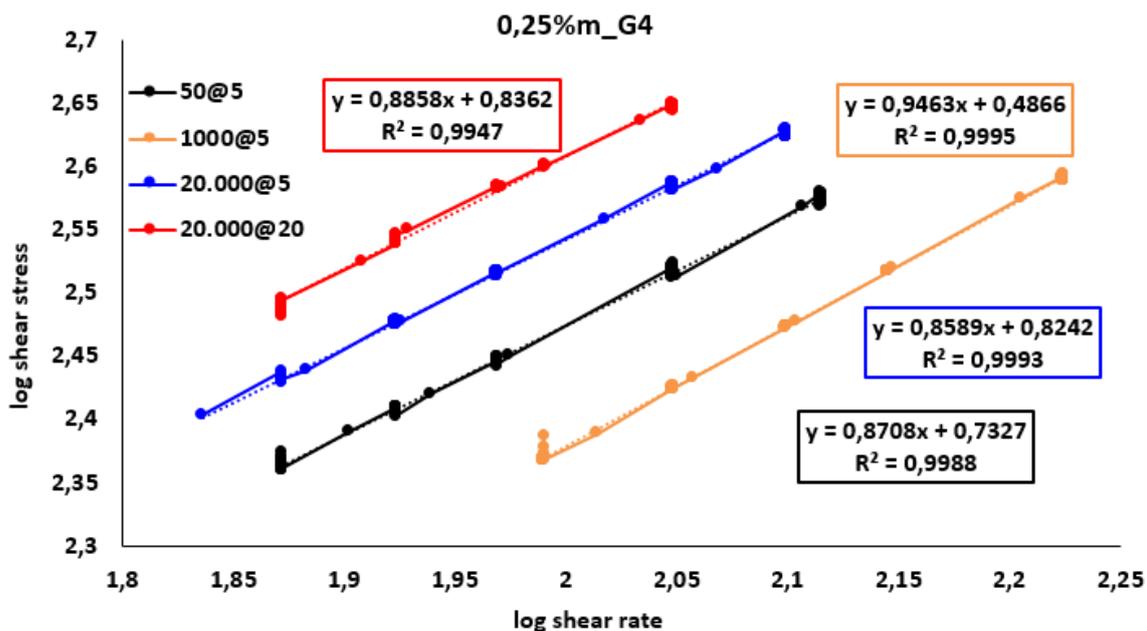


Figura 321. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs el logaritmo de la velocidad de las dispersiones de 0,25% m de G4 preparadas en diferentes condiciones.

A la vista de los resultados obtenidos empleando diferentes tiempos y velocidades de agitación a 20.000 rpm; se han seleccionado las siguientes condiciones de trabajo: 20.000 rpm durante 20 minutos; ya que se maximiza la conductividad eléctrica y se optimiza el tiempo de procesado (20 minutos en vez de una hora). Los resultados tras la polimerización de las dispersiones a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) se recogen en el apartado 5.2.

5.2. Estudio de la Conductividad eléctrica y viscosidad de Composites GRM-Epoxi (20.000rpm@20min)

5.2.1. G1 (rGOx de 20-40 μm)

La Figura 322 muestra el logaritmo del incremento de viscosidad de las dispersiones de G1 (en condiciones de 20.000 rpm@20min) a diferentes porcentajes de carga; así como la conductividad eléctrica de los composites obtenidos tras su polimerización. Los valores se recogen en la Tabla 96.

El incremento de viscosidad se representa en escala logarítmica debido a que la misma aumenta varios órdenes de magnitud.

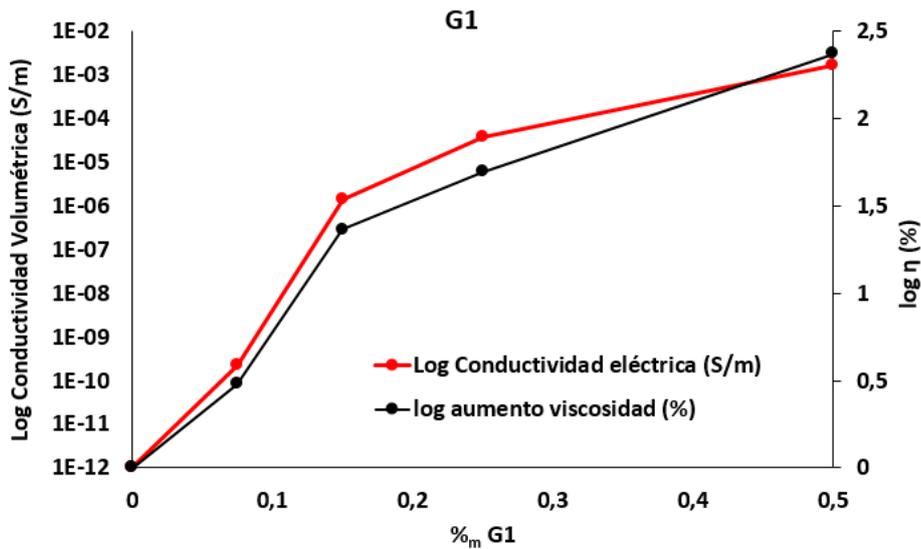


Figura 322. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G1 (en rojo), y los incrementos de viscosidad, expresados de manera logarítmica, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.

El incremento de la viscosidad que las láminas de rGO producen en la matriz aumenta con el porcentaje en peso; ya que, como es obvio, existe un mayor número de láminas en la dispersión. La existencia de una mayor cantidad de material grafénico disminuye la distancia entre láminas y permite la creación de un camino de conducción que se traduce en un aumento significativo del valor de la conductividad eléctrica. La formulación con 0,50% en peso de G1 presenta una conductividad eléctrica de 10⁻³ S/m y un aumento en la viscosidad de la dispersión superior al 230%.

Epoxi-G1_20.000rpm@20min			
%m G1	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
0	233	0	1,00*10 ⁻¹²
0,075	240	3	2,29*10 ⁻¹⁰
0,15	287	23	1,44*10 ⁻⁶
0,25	350	50	3,73*10 ⁻⁵
0,50	783	236	1,62*10 ⁻³

Tabla 96. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G1.

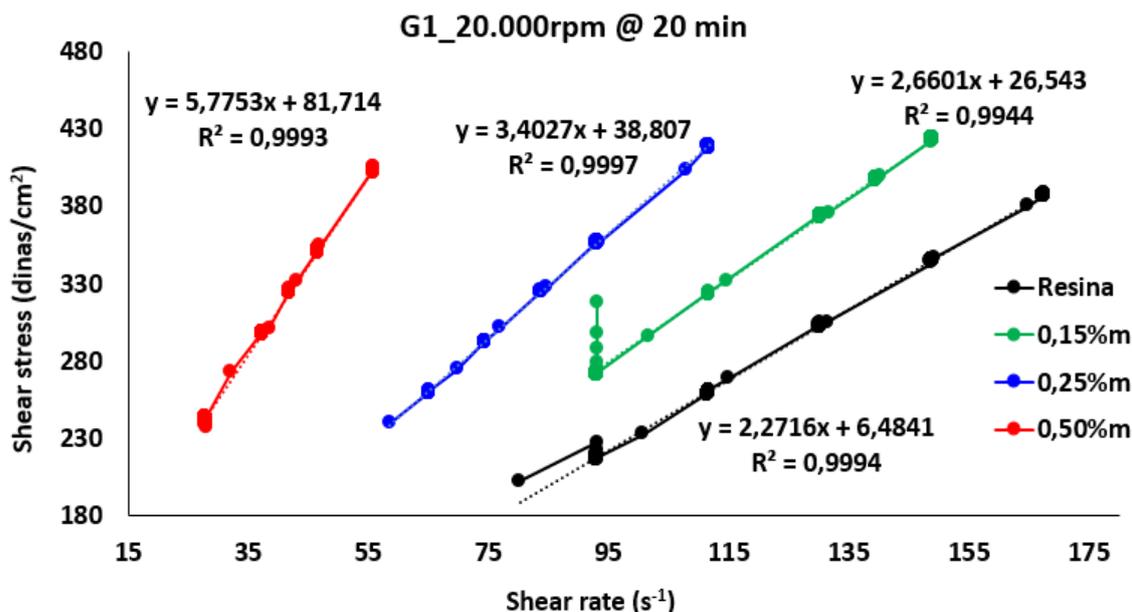


Figura 323. Representación gráfica del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad, y el ajuste lineal de las curvas.

En las Figura 322 y Figura 323 y la Tabla 96 se recogen los resultados del estudio de viscosidad para varias de las formulaciones de G1.

El comportamiento no es perfectamente Newtoniano; como ya se ha mencionado en el apartado 5.1.3., ya que el esfuerzo aplicado (denominado comúnmente como shear stress en inglés) no es directamente proporcional a las velocidades generadas; sino que existe un valor constante. Este efecto es común cuando se añaden sólidos a un líquido.³⁰⁹

La representación de la Ecuación 39 (Figura 324) permite determinar el valor de la constante K o índice de consistencia; y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n.

$$\log \eta = \log K + (n - 1) * \log \gamma$$

Ecuación 39. Relación logarítmica de viscosidad y velocidad.

Los valores experimentales de las dispersiones con 0,25% y 0,50%_m muestran un ajuste muy elevado con la Ecuación 39 ($R^2 > 0,99$), mientras que la resina virgen y el 0,15%_m no se ajustan ($R^2 < 0,4$). Esto puede suponer que se produce un cambio de comportamiento reológico en la resina a partir del 0,15% en peso de G1.

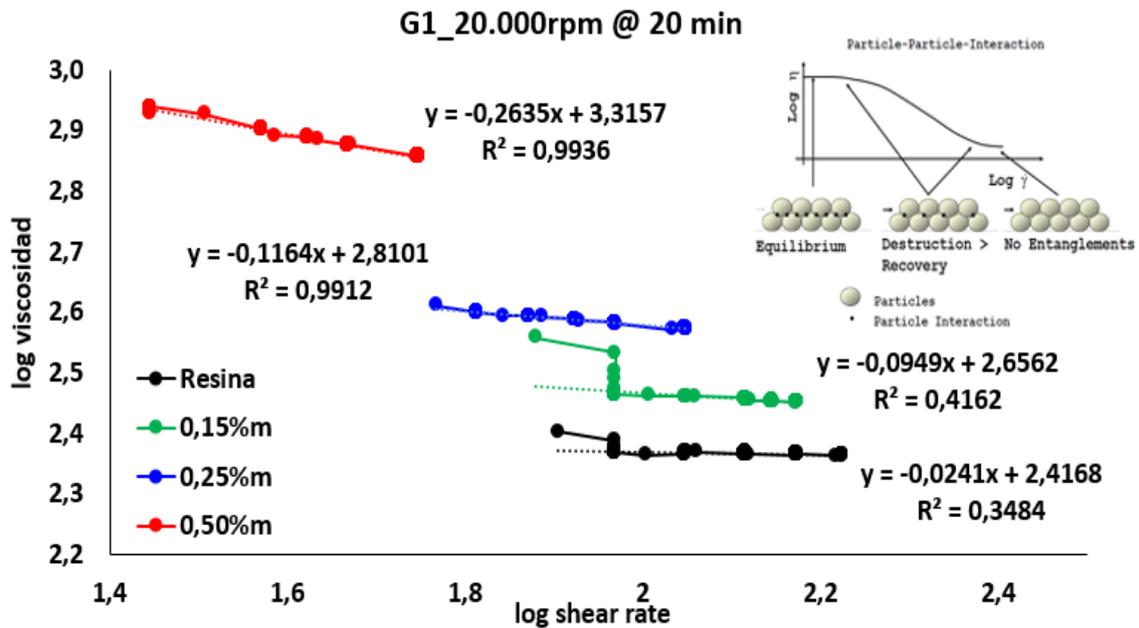


Figura 324. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs shear rate de las dispersiones a diferentes concentraciones de G1 (preparadas a 20.000rpm@20min).

El valor de n es menor a la unidad en todos los casos; siendo muy cercano a 1 en el caso de la resina virgen y la dispersión con 0,15%_m de G1. En la dispersión de mayor porcentaje estudiada (0,50%_m), n es significativamente menor. Por tanto, la adición de G1 en la matriz epoxi provoca la aparición de un comportamiento pseudoplástico (denominado en inglés *shear-thinning*), a partir del 0,15%_m; notándose un descenso en la viscosidad aparente al incrementar la velocidad (shear rate); mientras que en la resina virgen y la dispersión de 0,15% en peso, la viscosidad se mantiene aproximadamente constante en el rango de velocidad estudiado.

G1_20.000rpm@20min		
% _m G1	Log K	n
0	2,42	0,98
0,15	2,66	0,91
0,25	2,81	0,88
0,50	3,32	0,74

Tabla 97. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G1.

5.2.2. G2 (rGO de 50-70 μ m)

La Figura 325 representa la conductividad eléctrica de los composites de G2 en epoxi a varios porcentajes de carga y el logaritmo del aumento de la viscosidad de sus dispersiones, y en la Tabla 98 se presentan los valores.

Epoxi- G2_20.000rpm@20min			
%m G2	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
0	233	1	$1,00 \cdot 10^{-12}$
0,075	270	16	$2,21 \cdot 10^{-8}$
0,15	363	56	$2,69 \cdot 10^{-6}$
0,25	767	229	$1,73 \cdot 10^{-4}$
0,50	3715	1494	$5,62 \cdot 10^{-2}$

Tabla 98. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G2.

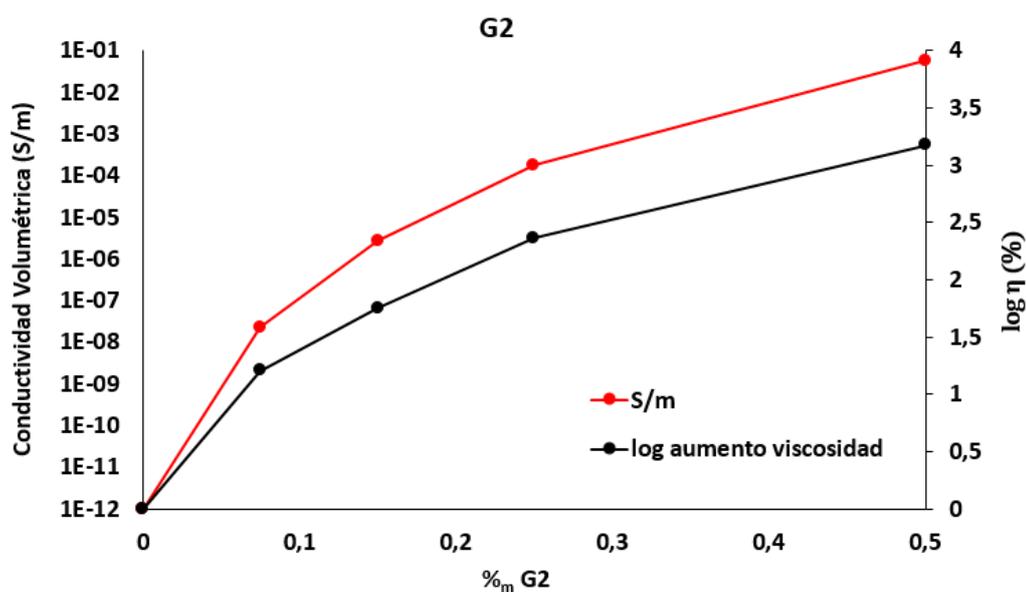


Figura 325. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G2 (en rojo), y los incrementos de viscosidad, expresados de manera logarítmica, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.

Al igual que ocurre en las dispersiones de G1; G2 provoca un incremento de viscosidad de la matriz al aumentar el contenido del mismo. En este caso, los incrementos de viscosidad son muy superiores a los observados en la

dispersión del material G1, y a su vez, se observa mayor conductividad eléctrica en todas las formulaciones, excepto en el caso del 0,15% en peso; que es del mismo orden. Destaca el aumento de aproximadamente un 1500% de la viscosidad en la dispersión al 0,50%_m de G1.

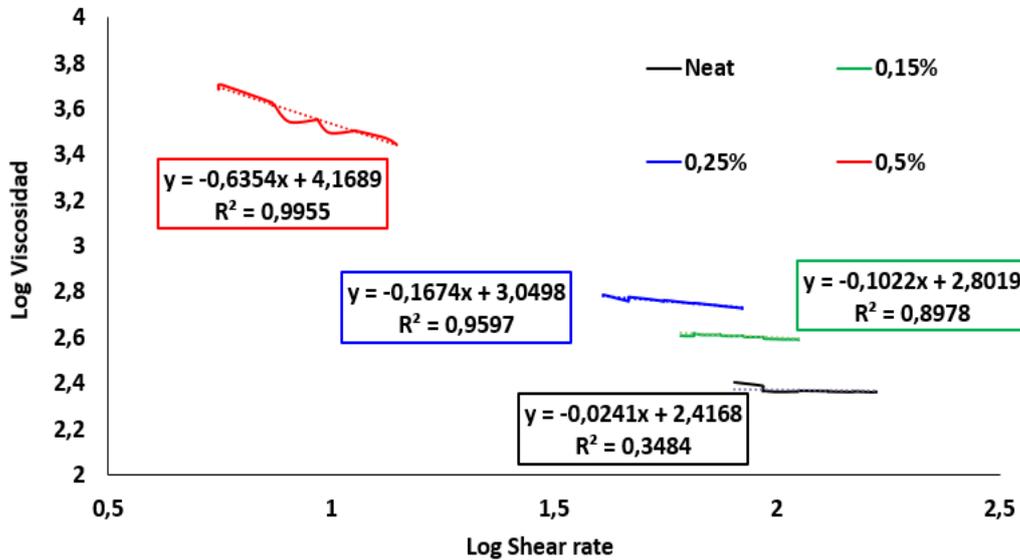


Figura 326. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs logaritmo de velocidad de las dispersiones a diferentes concentraciones de G2 (preparadas a 20.000rpm@20min).

G2_20.000rpm@20min		
% _m G2	Log K	n
0	2,42	0,98
0,15	2,80	0,90
0,25	3,05	0,83
0,50	4,17	0,36

Tabla 99. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G2.

Los valores experimentales de las dispersiones con 0,25% y 0,50%_m muestran un ajuste muy elevado con la Ecuación 39 ($R^2 \sim 0,96$), mientras que para un contenido del 0,15%_m ($R^2 < 0,9$). La resina no se ajusta a esta ecuación, como se ya se ha comentado en el caso de las dispersiones de G1.

La dispersión de G2 en la matriz epoxi supone un cambio de comportamiento reológico en la resina; en este caso, para todos los porcentajes de carga analizados. El valor de n es significativamente menor a la unidad en las

dispersiones de 0,25%_m y 0,50%_m, destacando esta última, donde el índice es de 0,36 (Tabla 99).

La adición de G2 a la matriz epoxi provoca la aparición de un comportamiento pseudoplástico (denominado en inglés *shear-thinning*) desde porcentajes de carga muy bajos, notándose un descenso en la viscosidad aparente al incrementar la velocidad (shear rate); mientras que la resina virgen mantiene aproximadamente constante la viscosidad en el rango de velocidad estudiado.

5.2.3. G4 (OxGIC)

La Tabla 100 y la Figura 327 resumen los aumentos de viscosidad de las dispersiones de G4 y la conductividad de sus composites. A bajos porcentajes de carga no se observa conductividad eléctrica. En ese caso, la viscosidad también se mantiene en valores próximos a la resina virgen (menos de 5% de incremento de viscosidad).

Se observan dos saltos muy importantes en la viscosidad a 0,15% y 0,50%_m. Al 0,15%_m, el composite presenta conductividad eléctrica, por lo que podríamos relacionarlo con un aumento importante en el número de partículas de GRM en la dispersión.

G4_20.000rpm@20min			
%m G4	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
0	233	1	1,00*10 ⁻¹²
0,075	250	4	1,00*10 ⁻¹²
0,15	391	68	5,50*10 ⁻¹⁰
0,25	406	74	2,05*10 ⁻⁷
0,50	725	211	2,23*10 ⁻⁵

Tabla 100. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G4.

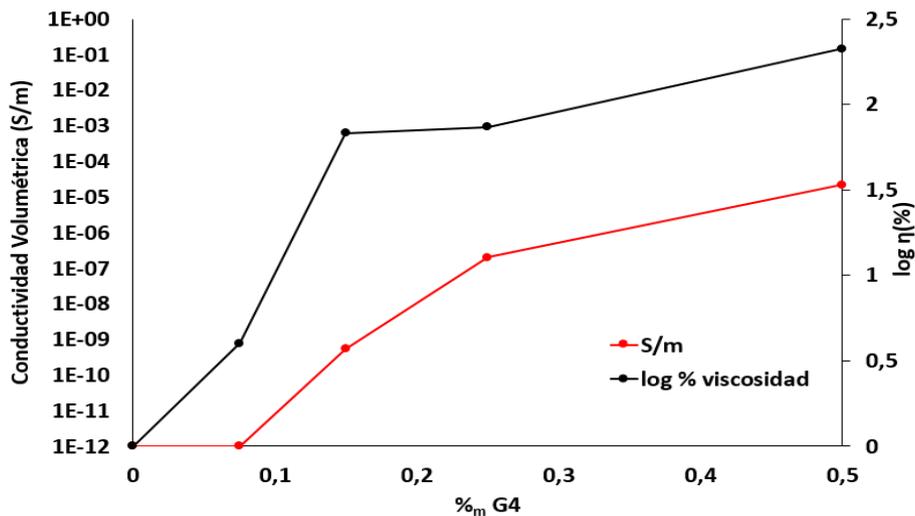


Figura 327. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G4 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.

5.2.4. G5 (LPE-1 μ m)

Los materiales obtenidos por LPE, G5 y G6, debido a su pequeño tamaño lateral, necesitan porcentajes de carga significativamente mayores para conseguir incrementar la conductividad eléctrica.

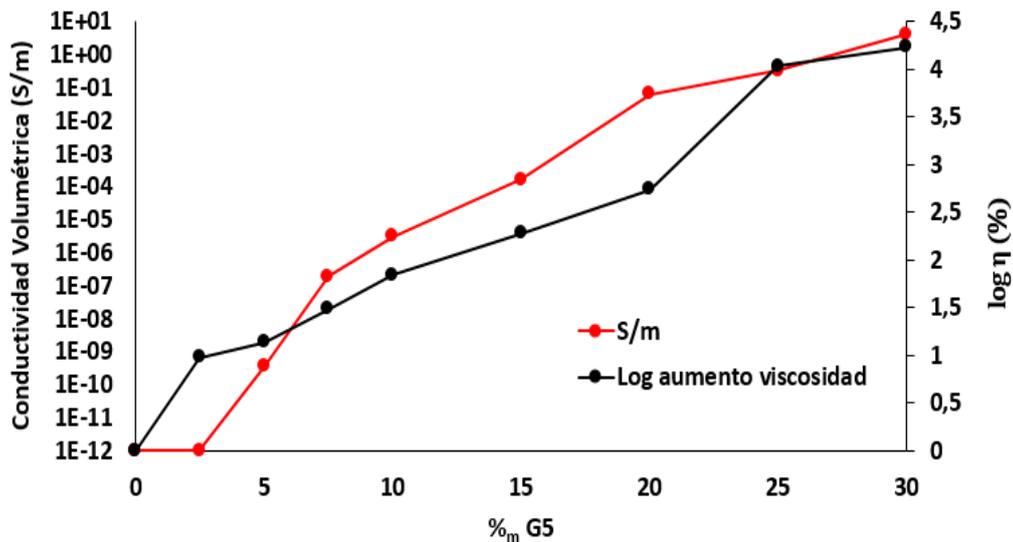


Figura 328. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G5 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.

En el caso de G5, a partir de 5%_m se observa un aumento de la conductividad eléctrica, obteniendo composites de 10^{-10} S/m. Hay que destacar que un rGO, como G1 o G2, necesitan un 0,15%_m para lograr estos valores de conductividad.

Porcentajes de carga mayores, por ejemplo el 10%_m, permiten obtener valores de conductividad eléctrica más elevada (10^{-6} S/m); dando lugar a un aumento de la viscosidad de la formulación (del 70%)

Los composites con mayor porcentaje de G5 (25 y 30%) presentan una viscosidad por encima de los 25.000 y 39.000 cP, respectivamente, mostrando una conductividad eléctrica ~ 1 S/m. En estos porcentajes se ha sobrepasado el umbral de percolación del material y el mayor número de láminas induce la creación de caminos de conducción, favoreciendo el aumento de conductividad eléctrica.

G5_20.000rpm@20min			
%m G5	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
0	233	1*	$1,00 \cdot 10^{-12}$
2,5	255	9	$1,00 \cdot 10^{-12}$
5,0	265	14	$3,50 \cdot 10^{-10}$
7,5	304	30	$1,83 \cdot 10^{-7}$
10,0	395	70	$3,09 \cdot 10^{-6}$
15,0	671	188	$1,64 \cdot 10^{-4}$
20,0	1512	549	$6,45 \cdot 10^{-2}$
25,0	25400	10801	$3,30 \cdot 10^{-1}$
30,0	39610	16900	$4,09 \cdot 10^0$

Tabla 101. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G5.

La Figura 329 muestra la viscosidad de las dispersiones de alto contenido de G5 en resina epoxi. Esta figura permite observar una clara diferencia entre el comportamiento y valor de la dispersión de mayor contenido (30%_m) y el resto.

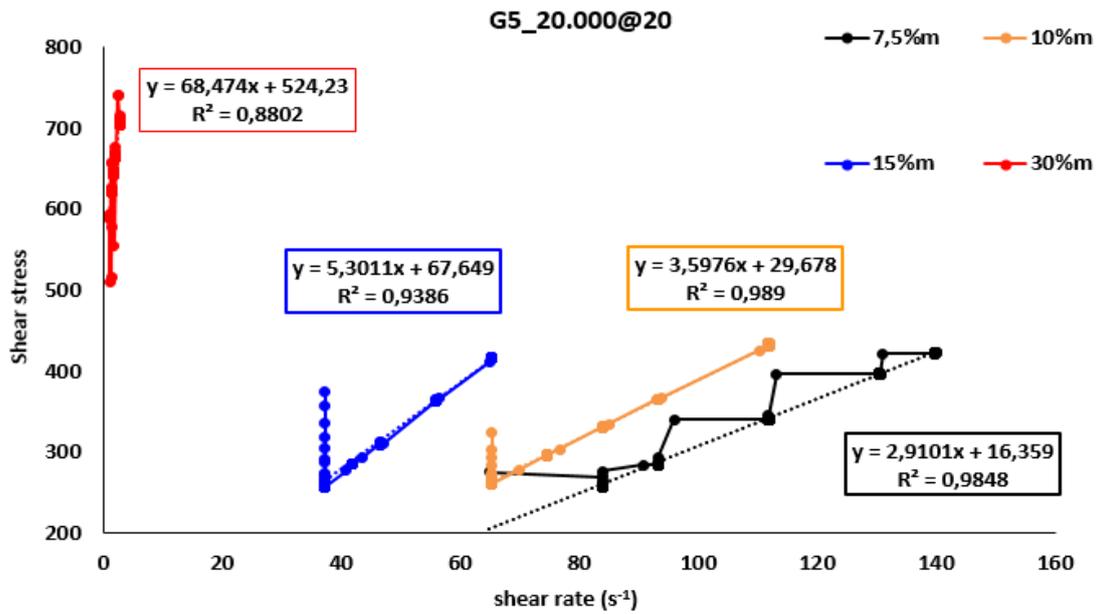


Figura 329. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad de varias formulaciones de G5 en epoxi, dispersadas a 20.000rpm@20min.

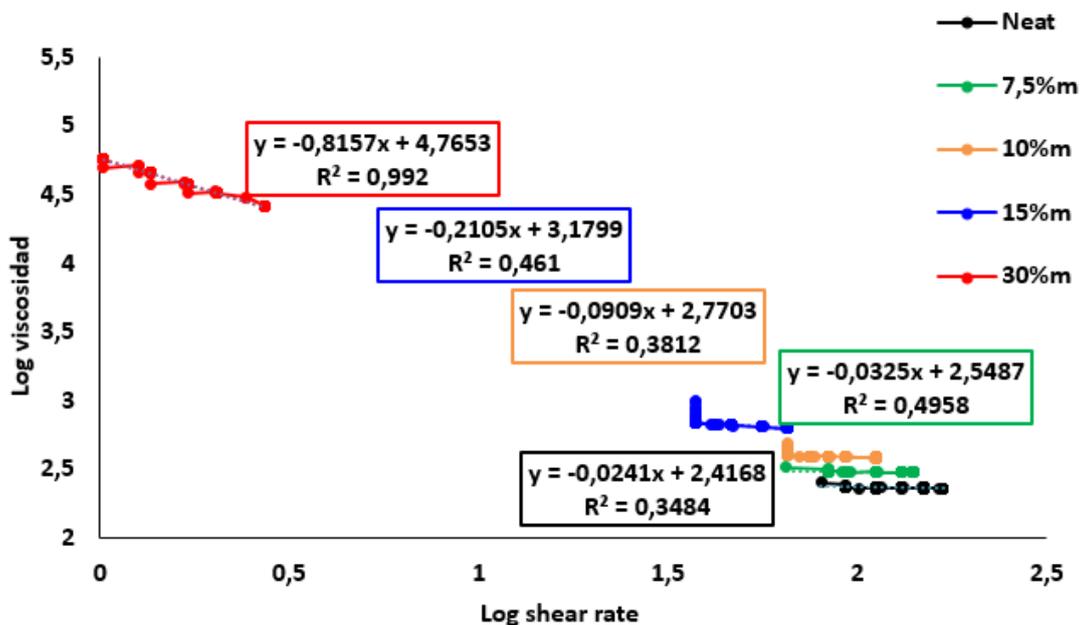


Figura 330. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs logaritmo de velocidad de las dispersiones a diferentes concentraciones de G5 (preparadas a 20.000rpm@20min).

La Figura 330 representan los valores experimentales de acuerdo a la Ecuación 39, mostrando un ajuste adecuado ($R^2 > 0,99$) en el caso de la dispersión con 30% de G5, pero no para las de menor contenido de material grafénico. El índice n disminuye significativamente (0,18), como recoge la Tabla 102. Esto

indica un claro aumento del comportamiento pseudoplástico de la resina cuando el contenido de G5 es cercano al 30%_m. La tendencia es similar a la observada en las dispersiones con 0,50%_m de G1 y G2; observándose un comportamiento pseudoplástico para estos composites.

G5_20.000rpm@20min		
%m G2	Log K	n
0	2,42	0,98
7,5	2,55	0,97
10	2,77	0,91
15	3,18	0,79
30	4,77	0,18

Tabla 102. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G5.

5.2.5. G6 (LPE-200nm)

El material grafénico G6, obtenido por LPE, es el que presenta menor tamaño lateral de todos los empleados en este estudio.

En este caso, la máxima conductividad eléctrica que es posible obtener en los composites de este material es del orden de 10^{-4} S/m; significativamente inferior que con el resto de materiales empleados (Figura 331).

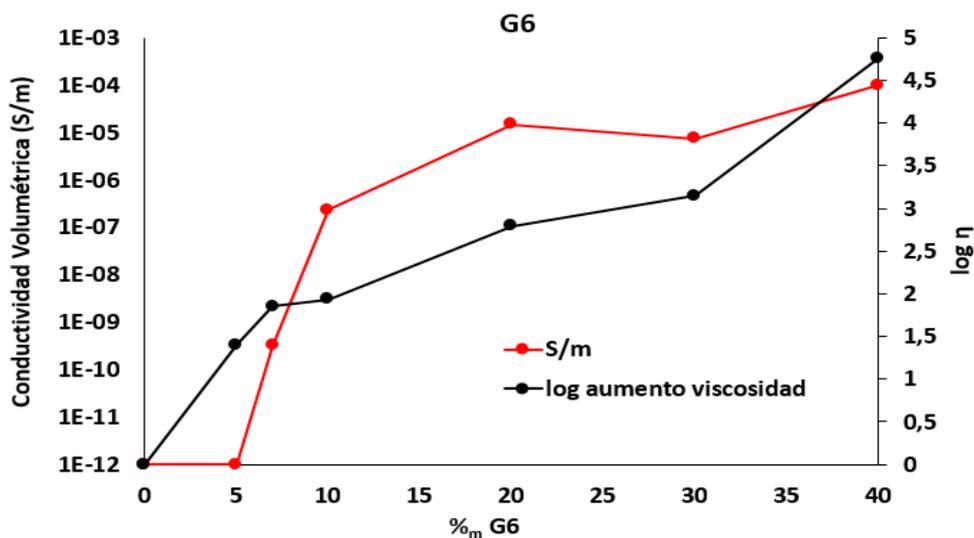


Figura 331. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G6 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.

Hay que destacar aumentos en los valores de viscosidad de aproximadamente 20.000% en los casos en los que el porcentaje de carga está entre el 30 y 40%. Sin embargo, esto no se traduce en valores de conductividad elevados, a diferencia de lo que ocurre en los composites de G5.

Las características de tamaño lateral y cantidad de defectos estructurales (tipo límite de grano) hacen que G6 no sea el material más adecuado cuando se requiere obtener de conductividad eléctrica a una matriz tridimensional a porcentajes de carga bajos o sin provocar aumentos de viscosidad muy elevados.

G6_20.000rpm@20min			
%m G6	Viscosidad (cP)	Variación de viscosidad (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
0	233	1*	$1,00 \cdot 10^{-12}$
5,0	292	25	$1,00 \cdot 10^{-12}$
7,0	400	72	$3,18 \cdot 10^{-10}$
10,0	433	86	$2,32 \cdot 10^{-7}$
20,0	1675	619	$1,48 \cdot 10^{-5}$
30,0	44020	18793	$7,45 \cdot 10^{-6}$
40,0	52125	22271	$1,00 \cdot 10^{-4}$

Tabla 103. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G6.

5.3. Monitorización de la polimerización de las dispersiones GRM-epoxi mediante EIS

Para estudiar cómo afecta la polimerización a la conductividad eléctrica y a las propiedades dieléctricas de las dispersiones GRM-resina a lo largo del tiempo de polimerización en diferentes condiciones, se ha llevado a cabo la monitorización de varias formulaciones mediante espectroscopía de impedancia compleja (EIS). Se ha complementado con la adquisición de imágenes mediante microscopía óptica durante el proceso de polimerización.

Se compara la polimerización de las dispersiones realizadas bajo dos condiciones diferentes, de acuerdo con las especificaciones de la resina epoxi:

PROTOCOLOS DE POLIMERIZACIÓN		
Temperatura de Polimerización	Curado mínimo	Curado total
25°C	24horas	48horas
80°C	1 hora	2 horas

Tabla 104. Condiciones de T^a y tiempo de la resina epoxi empleada.

La polimerización a temperatura ambiente conlleva un tiempo de curado total largo (2 días) mientras que a 80°C son necesarias 2 horas, suponiendo un tiempo significativamente más corto.

Este estudio pretende analizar también cómo afectan las condiciones de polimerización a las diferentes dispersiones, pretendiendo establecer una relación con la viscosidad que presentan las formulaciones. Se pretende demostrar que, cuando la viscosidad de la dispersión es baja, es posible que las partículas de GRM segreguen, disminuyendo la conductividad eléctrica. La polimerización de estas formulaciones a temperatura alta (80°C) y tiempos cortos (2 horas) debería impedir (o al menos disminuir) este efecto y mantener los valores de conductividad eléctrica que se determinan en la dispersión a tiempo cero (es decir, al inicio de la polimerización).

Por el contrario, cuando la viscosidad de las dispersiones es alta, la segregación de las láminas de grafeno no será tan rápida; ya que la libertad de movimiento será menor, y por tanto, el transcurso de la polimerización afectará menos a la conductividad eléctrica.

Para realizar este estudio se ha elegido como carga el óxido de grafeno reducido G2; al 0,25% en peso; y realizando las dispersiones a 1.000 y 20.000 rpms durante 5 minutos. Se eligen estas dos dispersiones ya que los valores de conductividad de los composites tras la polimerización a temperatura ambiente son muy diferentes; al igual que la viscosidad de ambas dispersiones, como recogen la Tabla 93 y Figura 314 (apartado 5.1.3). Mientras que la dispersión del 0,25% en peso de G2 a 1.000 rpms muestra un aumento de viscosidad entorno al 70% y valores de conductividad del orden de $1 \cdot 10^{-11}$ S/m; la dispersión a 20.000rpms supone un incremento superior al 260% en la viscosidad y una conductividad eléctrica de $\sim 10^{-4}$ S/m.

Para ambas dispersiones se lleva a cabo el estudio de polimerización en las dos condiciones de temperatura descritas en la Tabla 104.

5.3.1. Monitorización de la polimerización a 25°C (dispersión 1.000rpms@5min)

La Figura 332 es una representación logarítmica de la conductividad eléctrica ac (σ_{ac}) a lo largo del barrido de frecuencias llevado a cabo a temperatura ambiente (25°C) mediante EIS.

La primera fase de la polimerización (hasta 3 horas desde el inicio) presenta un comportamiento diferente al de las medidas a tiempos más largos; donde la resina ya ha pasado su tiempo de gel y el curado mínimo.

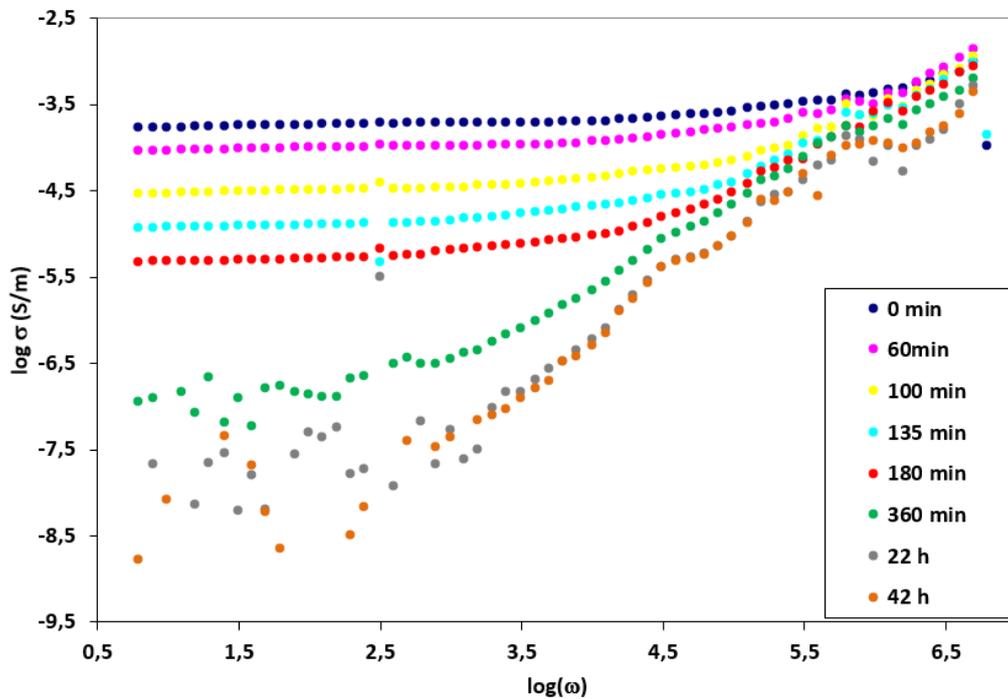


Figura 332. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad eléctrica frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (1.000 rpm@5 minutos) polimerizando a temperatura ambiente.

En la Figura 332 pueden observarse dos regiones cuyo comportamiento es diferente: una zona plana o "plateau" en la que la conductividad eléctrica es independiente de la frecuencia (σ_0), y una zona de dispersión a frecuencias altas. Es posible aplicar la ley universal de Jonscher³³² (también denominada Universal Power Law o UPL), y expresada mediante la Ecuación 40:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n$$

Ecuación 40. Ecuación de la Ley Universal de Jonscher o UPL.

Donde A es un factor pre-exponencial, ω la frecuencia angular, n el exponente y σ_0 , relacionado con la σ_{dc} .

La conductividad baja significativamente a medida que las cadenas poliméricas disminuyen su movilidad debido al proceso de polimerización; desaparece el "plateau" o zona plana, relacionada con la conductividad en corriente continua (σ_{dc}) y se observa una dependencia lineal respecto de la frecuencia.

El factor exponencial n está de acuerdo con la ley universal de Jonscher, ya que se encuentra entre 0 y 1 (Tabla 105), excepto en el caso de las dos últimas medidas, donde es ligeramente superior a la unidad.

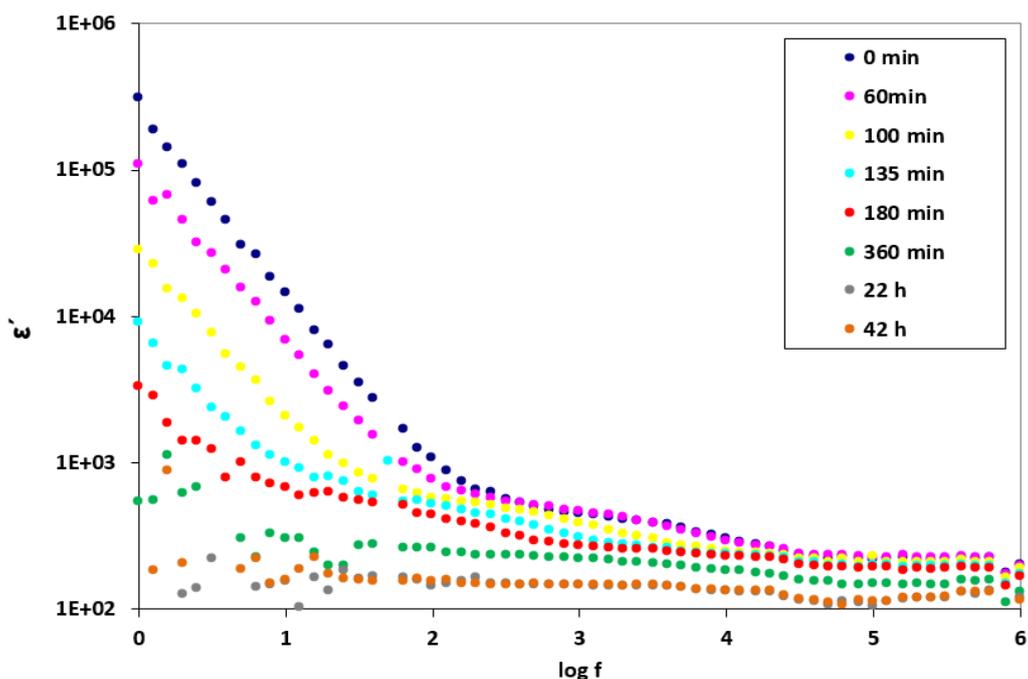


Figura 333. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a temperatura ambiente de la dispersión de 0,25% m G2 (1.000@5min).

La Figura 333 representa la parte real de la permitividad (ϵ') en función de la frecuencia a lo largo de la polimerización. Se observa una disminución del valor de permitividad desde frecuencias altas a frecuencias bajas excepto en

el caso de las medidas después de 22 y 42 horas de polimerización; en las que se mantiene en el mismo rango. Como es conocido, a frecuencias altas, las moléculas polares tienen menos tiempo para orientarse en la dirección del campo alternante, y por tanto la permitividad dieléctrica es menor.^{199,333}

La disminución en los valores de permitividad que se observan en todo el rango de frecuencias medido al polimerizar puede asociarse a la menor movilidad de las cadenas poliméricas; que van aumentando su tamaño. Por tanto, habrá una menor libertad para la orientación de los dipolos.

Los valores elevados de ϵ'' a frecuencias bajas pueden atribuirse a la polarización de la interfase o del electrodo. La polarización del electrodo se relaciona con el aumento de portadores de carga en la interfaz matriz-electrodo y se caracteriza por valores muy altos para las partes real e imaginaria de la permitividad. Si se considera que la geometría no varía, ya que tanto los electrodos empleados como la muestra son los mismos en todo el proceso de polimerización; podríamos descartar este efecto como dominante, ya que debería aparecer en todos los experimentos.

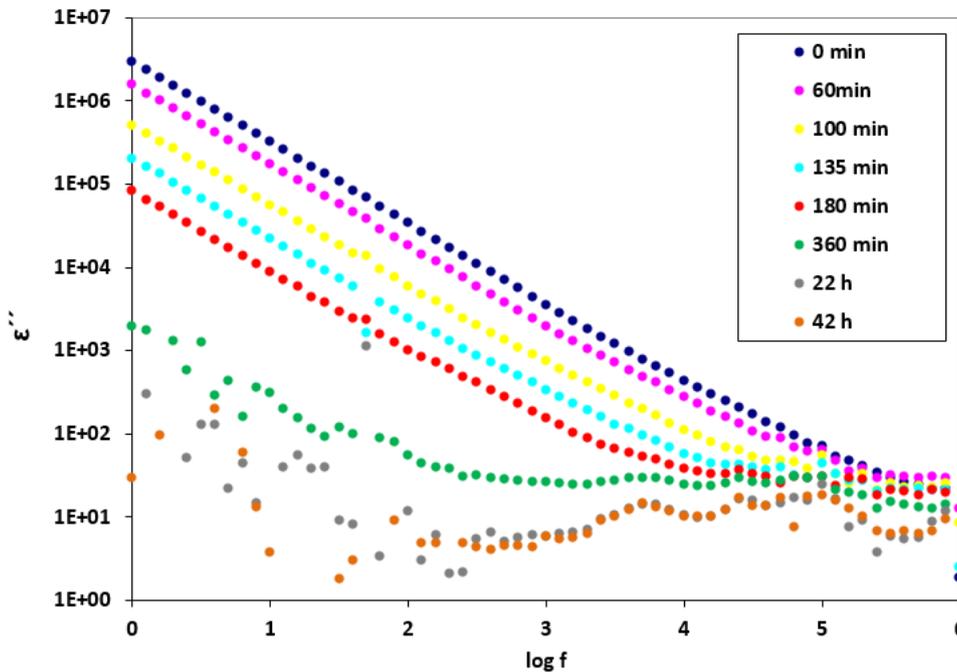


Figura 334. Representación de la permitividad (parte imaginaria o pérdida dieléctrica) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a temperatura ambiente de la dispersión de 0,25% m G2 (1.000@5min).

La polarización de la interfase es el resultado de la acumulación de cargas en los límites o zonas de contacto de los constituyentes del composite; en este caso, las láminas de G2 con la matriz epoxi. Estas interfases pueden formar dipolos de gran tamaño que darían un valor alto de ϵ' .

5.3.2. Monitorización de la polimerización a 80°C (dispersión 1.000rpms@5min)

En la monitorización de la polimerización de la dispersión a 80°C, los valores de conductividad apenas varían un orden de magnitud a lo largo del tiempo de polimerización, manteniendo un comportamiento que se ajusta al de los materiales conductores (Figura 335).

La medida a 48 horas se realiza a temperatura ambiente, observando un ligero incremento en el valor de resistencia.

La polimerización a 80°C presenta una clara diferencia frente a la polimerización a 25°C, ya que no se observa la variación en σ_{ac} ni en la forma de la curva.

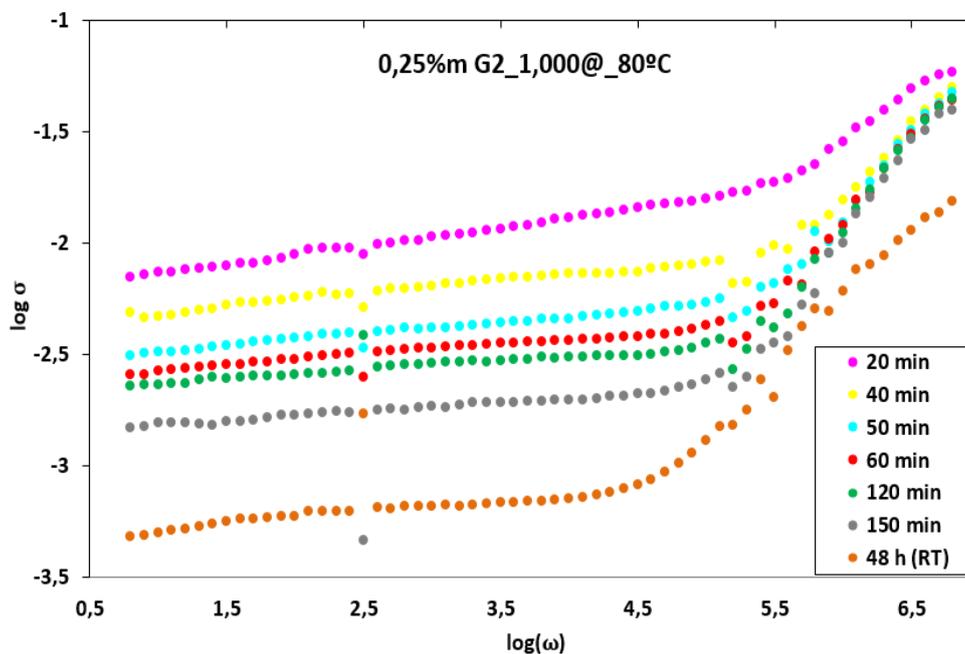
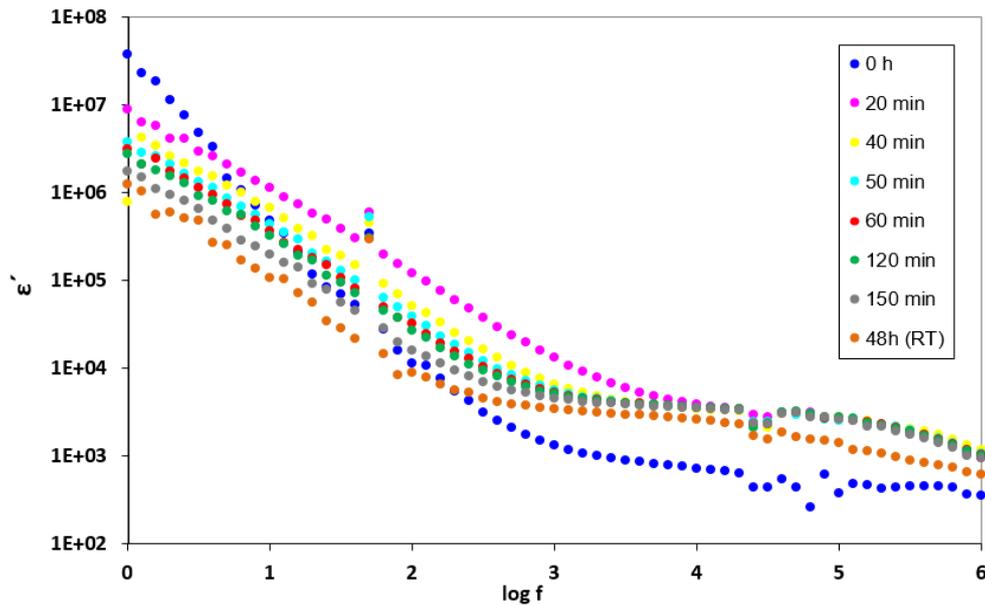


Figura 335. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (1.000 rpm@5 minutos) polimerizando a 80°C.

Al aplicar la UPL (Ecuación 40) se observa que el factor exponencial n está de acuerdo con lo enunciado con Jonscher, ya que se encuentra entre 0 y 1 (ver Tabla 105).

La Figura 336 muestra la parte real de la permitividad en el rango de frecuencias estudiado a lo largo del período de polimerización a 80°C. Al igual que ocurre en la polimerización a temperatura ambiente, la permitividad es menor cuando las frecuencias son altas; dado que el tiempo para la orientación dipolar es menor.



*Figura 336. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25%*m* G2 (1.000@5min).*

Los valores de permitividad a frecuencias bajas son mayores que en el caso de la polimerización a 25°C (10^6 - 10^8 frente a 10^5 - 10^6 Hz); lo que puede asociarse con la mayor rapidez de orientación dipolar que ocurre bajo estas condiciones de polimerización, debido a la mayor temperatura de la misma.

En la zona de altas frecuencias (10^6 - 10^4 Hz), existe una componente que va aumentando con el transcurso de la polimerización; denominada α y atribuida al movimiento de las cadenas moleculares con momentos dipolares permanentes; las cuales tienen una mayor facilidad para orientarse, especialmente a altas temperaturas. Esto puede explicar el hecho de que dicha componente no se observe cuando la polimerización de esta misma

dispersión se lleva a cabo a 25°C (Figura 333) y tampoco aparezca en la última medida; que se realiza a temperatura ambiente ya que la polimerización ya ha terminado.

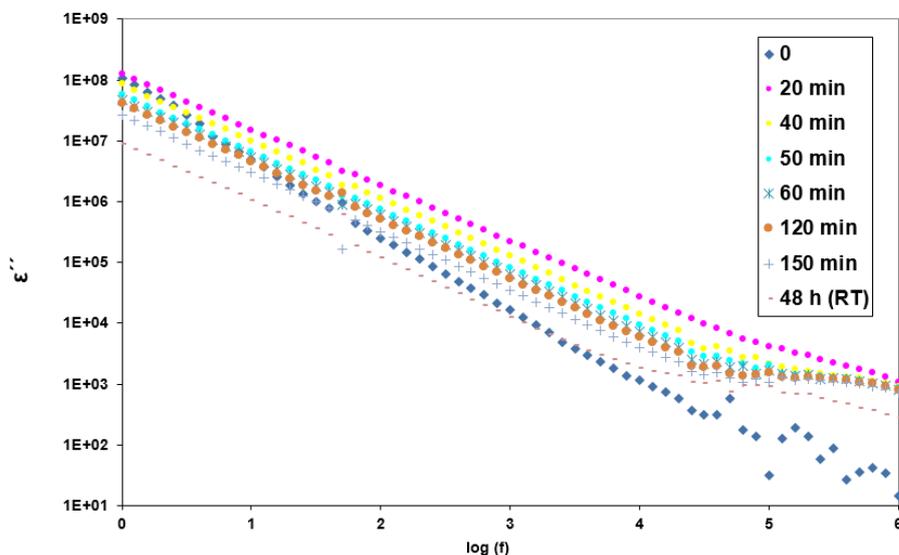


Figura 337. Representación de la permitividad (parte imaginaria o factor de pérdida) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% m G2 (1.000@5min).

A continuación se muestra los valores obtenidos del ajuste de la UPL para las dos condiciones de polimerización:

0,25% m G2_1000rpm@5min							
Polimerización a 25°C				Polimerización a 80°C			
Tiempo	log σ_{dc} S/m	N	-log A	Tiempo	log σ_{dc} S/m	n	-log A
0	-3,78	0,47	6,24	0h	-		
60 min	-4,06	0,66	7,41	20 min	-2,15	0,42	4,06
100 min	-4,55	0,60	7,17	40 min	-2,31	0,57	5,19
135 min	-4,95	0,76	8,15	50 min	-2,50	0,67	5,87
180 min	-5,34	0,77	8,25	60 min	-2,59	0,73	6,28
360 min	-6,96	0,91	9,25	120 min	-2,64	0,82	6,88
22h	-7,68	1,01	10,10	150 min	-2,83	0,79	6,69
42h	-8,80	1,04	10,26	48h (medido a 25°C)	-3,32	0,62	5,96

Tabla 105. Valores obtenidos del ajuste de la UPL para las diferentes condiciones de temperatura durante la polimerización de la dispersión de 0,25% m de G2 en resina epoxi (dispersada a 1.000rpms@5minutos).

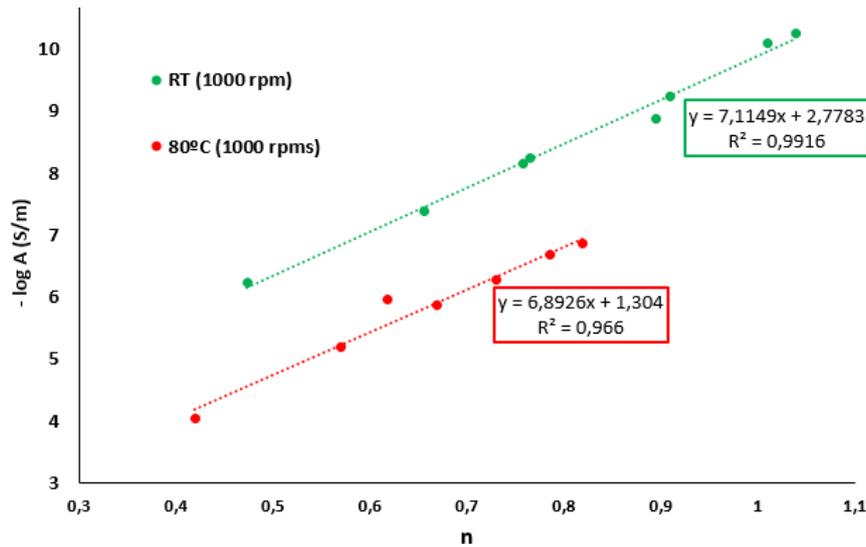


Figura 338. Representación gráfica del logaritmo de A frente a n obtenidos del ajuste de la UPL para la polimerización a 25°C y 80°C de la dispersión 0,25%*m* de G2 sometida a 1.000rpms.

Como puede observarse, a temperatura ambiente el factor *n* va creciendo hasta valores cercanos a la unidad; sin embargo, en el caso de la polimerización a 80°C, las dos últimas medidas presentan menor valor que las anteriores. En la Figura 338 se muestra la variación del $-\log A$ (factor pre-exponencial) frente a *n*, observándose un comportamiento lineal hasta transcurridos 120 minutos; tiempo que corresponde al curado total de la resina a 80°C.

5.3.3. Monitorización de la polimerización a 25°C (dispersión 20.000rpms@5min)

Como ya se ha comentado, la viscosidad de la dispersión sometida a 20.000rpms es significativamente mayor que la que muestra la dispersión agitada a 1.000 rpms. Por lo que, cabría esperar que la polimerización a 80°C y la desarrollada a temperatura ambiente evitasen la pérdida de conductividad eléctrica debida a la segregación o precipitación de las láminas de G2.

La Figura 339 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica vs la frecuencia angular (ω) cuando se realiza la polimerización a 25°C. Se observa que la conductividad eléctrica varía menos de un orden de magnitud en todo

el periodo de tiempo analizado, manteniendo la zona de dispersión a altas frecuencias y la zona de *plateau*.

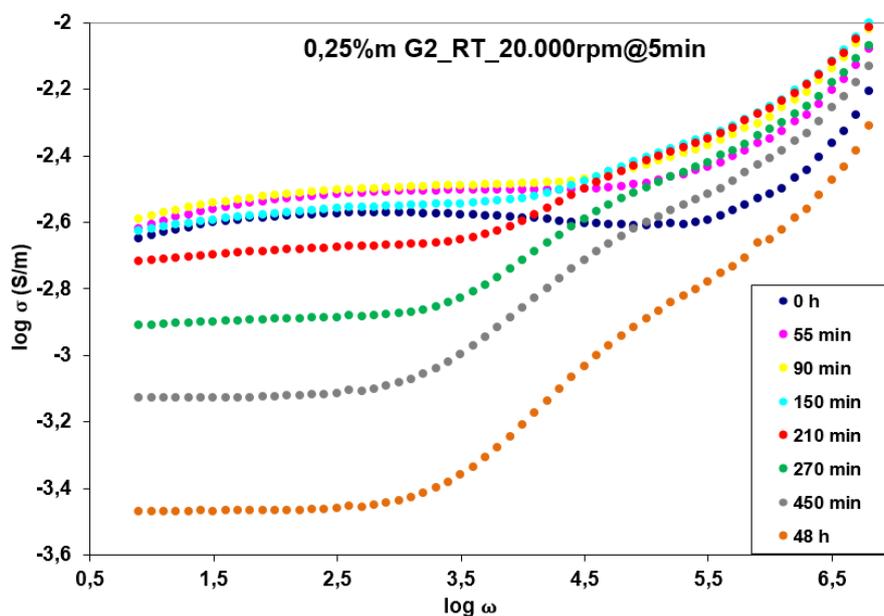


Figura 339. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (20.000 rpm@5 minutos) polimerizando a 25°C.

El ajuste de los valores a la UPL muestra valores de n que están entre 0 y 1; por lo que los composites cumplen dicha ley (ver Tabla 106; página 430).

En la Figura 340 puede observarse un cambio en el comportamiento, ya que tanto los valores, como la forma de las curvas de permitividad real son diferentes y de hasta tres órdenes de magnitud de diferencia a bajas frecuencias entre el inicio de la polimerización, y que desaparece a 48 horas a 25°C. Estos valores son diferentes a los obtenidos del experimento de monitorización de la polimerización a 25°C de la dispersión de 1.000 rpms (ver Figura 332).

Los valores de permitividad a bajas frecuencias disminuyen aproximadamente tres órdenes de magnitud desde el inicio de la polimerización y hasta el curado total. En la zona de frecuencias medias y bajas ($<10^4$ Hz), aparece una zona en la que ϵ' es independiente de la frecuencia, a partir de 150 minutos del inicio de la polimerización. Después de 7 horas y media (450min) desaparece la región en la que ϵ' crece a bajas la frecuencia; que está asociada a un mecanismo de relajación tipo Debye. El "plateau" que se observa en la zona

de bajas frecuencias en los dos últimos tiempos es un tipo de relajación no-Debye, siendo este mecanismo independiente de la dispersión que ocurre por encima de 10^4 Hz.

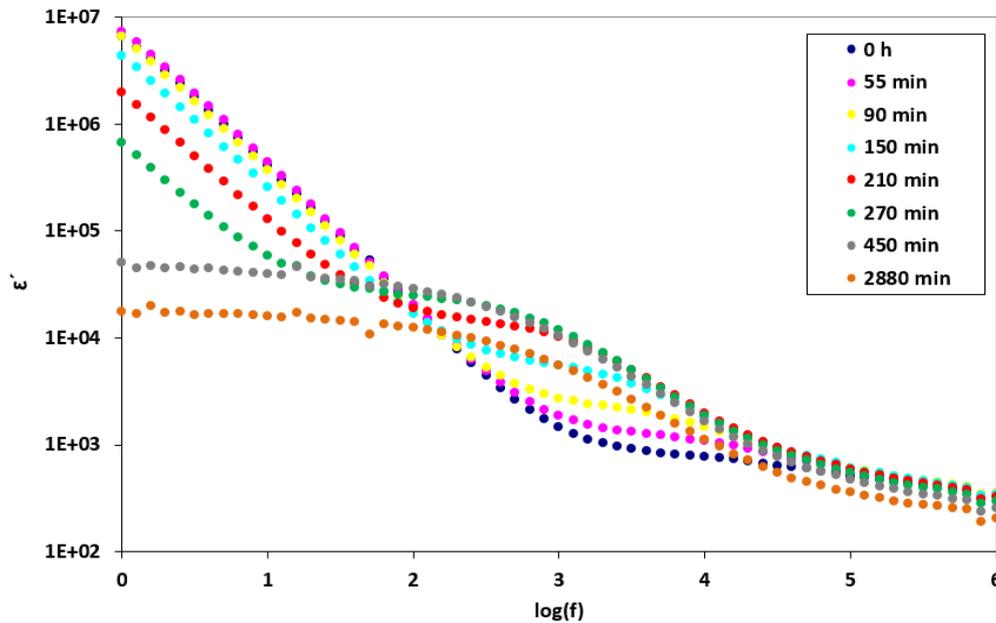


Figura 340. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min).

La representación de la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'') frente a la frecuencia (Figura 341) no muestra una variación importante; disminuyendo al aumentar la frecuencia. Este comportamiento puede adscribirse a la manera en que las cargas se acumulan en la interfase entre el rGO (que es conductor) y la matriz epoxi (aislante).³³⁵

Claramente se puede observar que la parte compleja de la permitividad sigue una ley potencial, correspondiente a los materiales conductores, en la que ϵ'' es proporcional a ω^{-p} ; donde p es un factor exponencial cercano a la unidad. Este hecho es un evidente signo de un comportamiento fractal de la polarización,³³⁴ y se ha observado en otros composites cuando se está por encima del límite de percolación.³⁵⁵

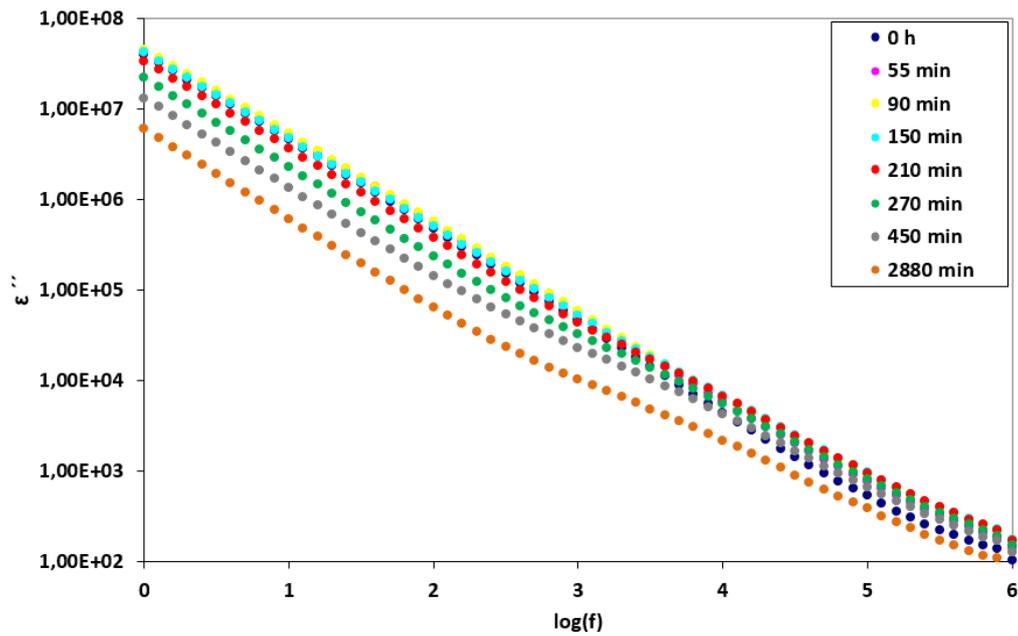


Figura 341. Representación de la permitividad (parte imaginaria) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min).

Las imágenes de microscopía óptica adquiridas a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión preparada a 20.000 rpms durante 5 minutos (Figura 342) parecen mostrar una baja movilidad de las partículas y un ligero aumento de la aglomeración. Pese a ello, se mantienen los caminos de conducción desde el comienzo de la polimerización y que permiten que la conductividad eléctrica del composite sea elevada ($\sim 10^{-4}$ S/m).

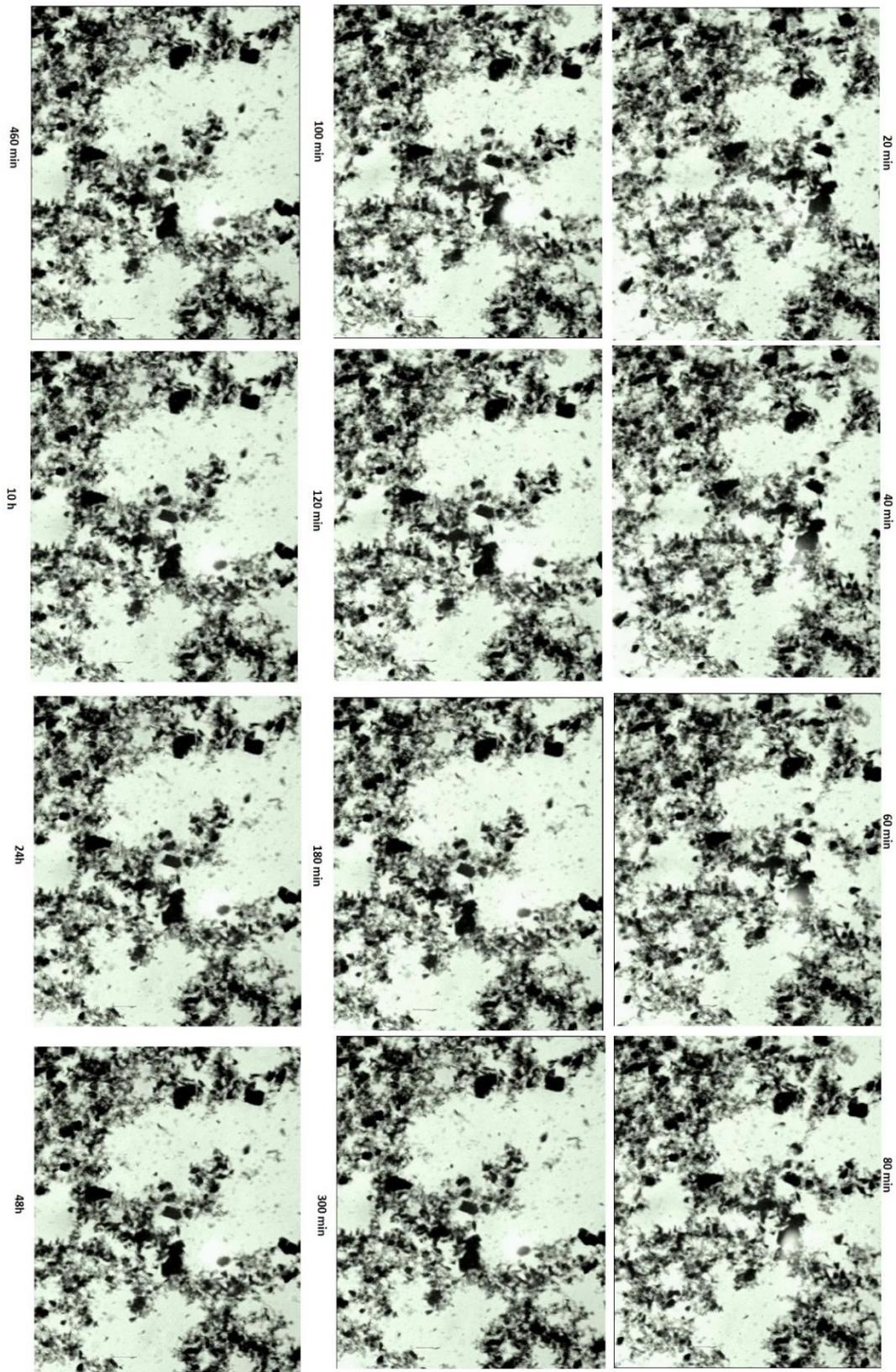


Figura 342. Imágenes de microscopía óptica adquiridas sobre el mismo punto de la muestra a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C para la dispersión de 0,25% m de G2 preparada a 20.000rpm@5min.

5.3.4. Monitorización de la polimerización a 80°C (dispersión 20.000rpms@5min)

Cuando se monitoriza la polimerización a 80°C, se observa que la conductividad eléctrica sufre una variación menor a un orden de magnitud; manteniendo dos regiones típicas: dispersión, a alta frecuencia, donde se observa el comportamiento dieléctrico y plana (*plateau*), asociada a la conductividad σ_{dc} .

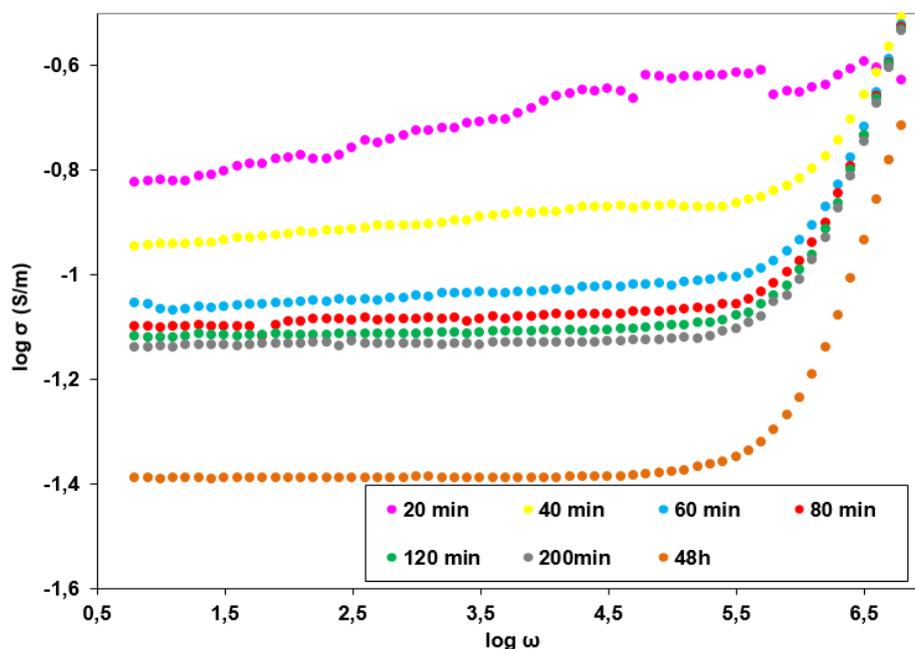


Figura 343. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (20.000 rpm@5 minutos) polimerizando a 80°C.

A las 48 horas el espectro se adquiere a temperatura ambiente, ya el composite ya ha alcanzado el tiempo de polimerización total.

La parte real de la permitividad (ϵ') en función de la frecuencia de la polimerización realizada a 80°C se muestra en la Figura 344; observando una disminución del valor a medida que transcurre el tiempo. A las 48 horas el comportamiento es prácticamente independiente de la frecuencia, mostrando una ligera dispersión a bajas frecuencias.

La parte imaginaria ϵ'' (Figura 345) muestra un comportamiento similar al comentado para la polimerización de la misma dispersión a temperatura ambiente; mostrando algún ligero cambio de tendencia.

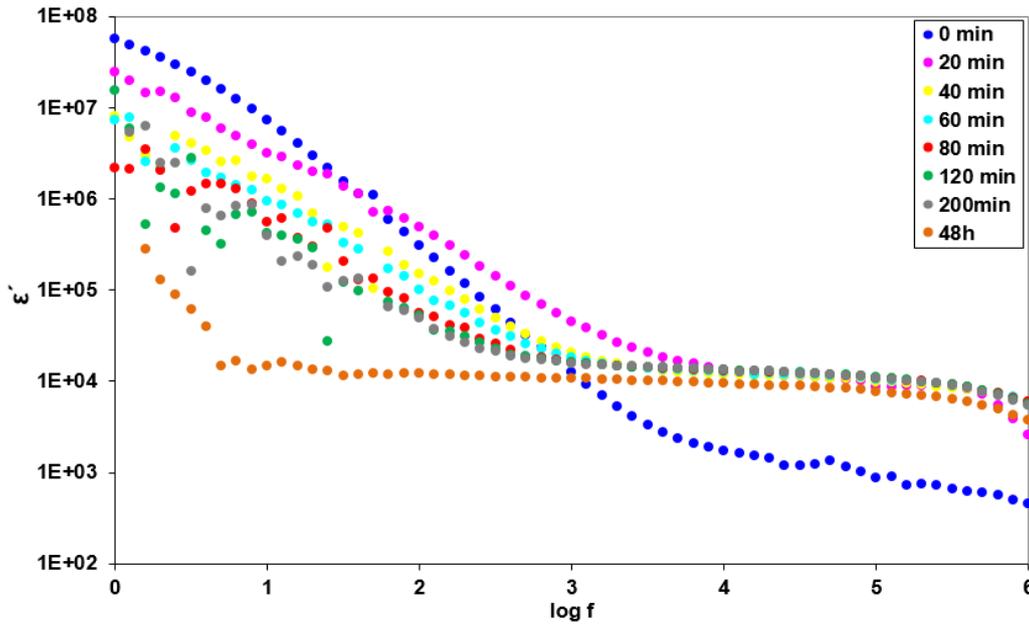


Figura 344. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25%*m* G2 (20.000@5min).

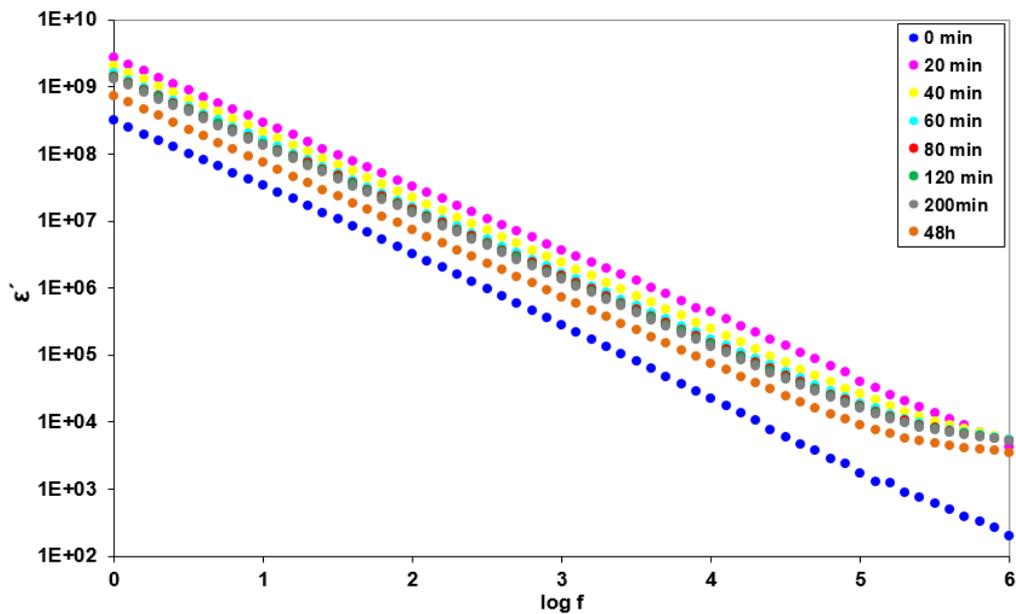


Figura 345. Representación de la permitividad (parte imaginaria) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25%*m* G2 (20.000@5min).

La Tabla 106 muestra los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la UPL de Jonscher; en ella puede observarse que en el experimento a 80°C, el valor de *n* aumenta al aumentar los tiempos de

polimerización. Por el contrario, a temperatura ambiente, estos disminuyen. En la Figura 346 se representa n frente al tiempo de polimerización, y se puede observar un claro comportamiento diferente.

0,25% <i>m</i> _G2_20.000rpm@5min							
Polimerización a 25°C				Polimerización a 80°C			
Tiempo	log σ_{dc} (S/m)	n	-log A	Tiempo	log σ_{dc} (S/m)	n	-log A
0	-2,65	0,38	4,76	0	-1,75	0,09	2,51
55 min	-2,62	0,35	4,43	20 min	-0,82	0,08	1,10
90 min	-2,59	0,24	3,70	40 min	-0,94	0,34	2,82
150 min	-2,63	0,21	3,44	60 min	-1,05	0,46	3,68
210 min	-2,72	0,19	3,35	80 min	-1,10	0,50	3,97
270 min	-2,91	0,21	3,54	120 min	-1,12	0,53	4,14
450 min	-3,13	0,24	3,79	200 min	-1,14	0,54	4,22
48h	-3,47	0,29	4,34	48h (medido a 25°C)	-1,39	0,60	4,84

Tabla 106. Valores obtenidos del ajuste de la UPL para las diferentes condiciones de temperatura durante la polimerización de la dispersión de 0,25%*m* de G2 en resina epoxi (dispersada a 20.000rpm@5minutos).

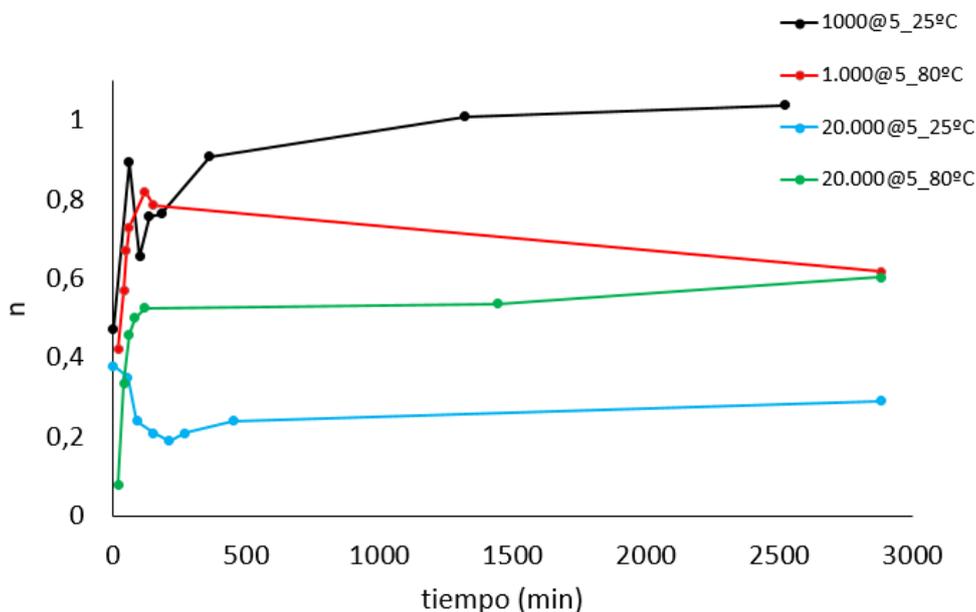


Figura 346. Representación gráfica del valor de n obtenido del ajuste de los datos experimentales a la UPL frente al tiempo de polimerización.

La Figura 347 representa la variación de $-\log A$ frente a el valor de n . Los valores obtenidos de la polimerización realizada a 80°C muestran un comportamiento lineal que también ha sido observado en la polimerización de composites de matriz epoxi con CNTs.^{199,335}

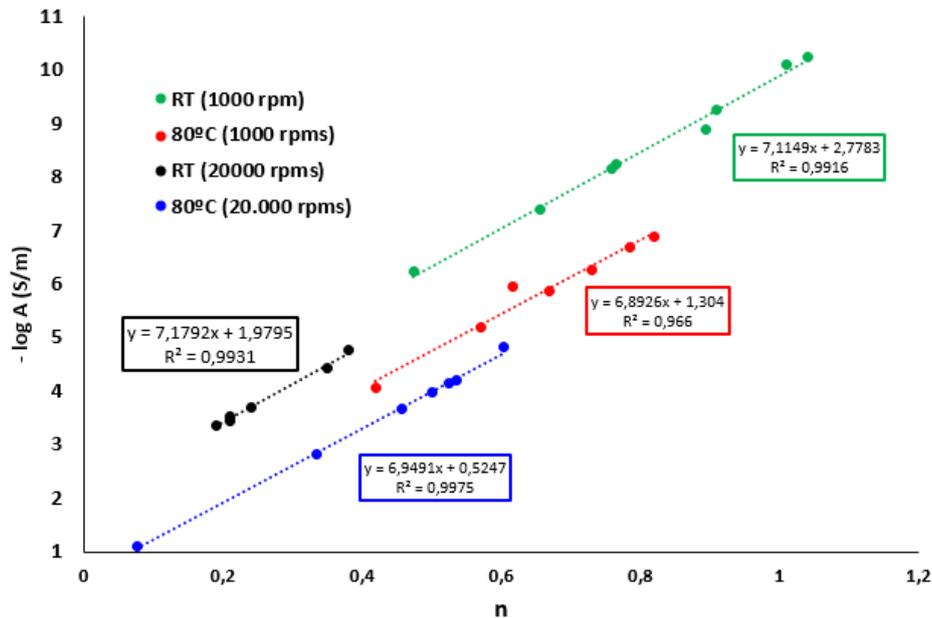


Figura 347. Representación gráfica del logaritmo de A frente a n obtenidos del ajuste de la UPL para cada una de las condiciones de polimerización de la dispersión 0,25% m de G2.

Si se analizan los cuatro experimentos (dos dispersiones diferentes a dos temperaturas diferentes) se observa una clara diferencia entre el resultado obtenido en la polimerización de la dispersión de 1.000rpm agitada durante 5 minutos y polimerizada a temperatura ambiente y el resto. Mientras que en el primer caso se observa una pérdida de la conductividad eléctrica de la dispersión al polimerizar (de 5 órdenes de magnitud); en el resto de las condiciones de polimerización se mantiene la conductividad con apenas una variación de un orden de magnitud desde el comienzo y hasta el curado total del composite epoxi-GRM.

Los valores de la parte real de la permitividad disminuyen desde el inicio de la polimerización hasta el curado final de la resina en todos los casos; sin embargo, la pérdida es mayor cuando la polimerización se lleva a cabo a 25°C (Figura 348 y Figura 349).

La dispersión de G2 a mayor velocidad (mayor cizalla) incrementa los valores de permitividad, tanto al inicio de la polimerización como al finalizar ésta; si se compara respecto de las dispersiones realizadas con menor cizalla. Esto puede relacionarse con la mayor cantidad de interfase (polímero-láminas de grafeno) lograda cuando se trabaja a 20.000rpms; que permite tener una mayor cantidad de dipolos orientables, y por tanto un valor de parte real de permitividad mayor (aproximadamente dos órdenes de magnitud). Este hecho está de acuerdo con la mayor tasa de ruptura de aglomerados y mejor dispersión observada en las imágenes de microscopía (óptica y electrónica, como muestran las Figura 313 y Figura 314) cuando se trabaja a 20.000 rpms respecto de cuando se dispersa a 1.000rpms. Los incrementos de viscosidad medidos también son muy superiores en el caso de 20.000 rpms, lo que está de acuerdo con la mayor dispersión y desaglomeración de las láminas de G2 cuando se trabaja a velocidad alta.

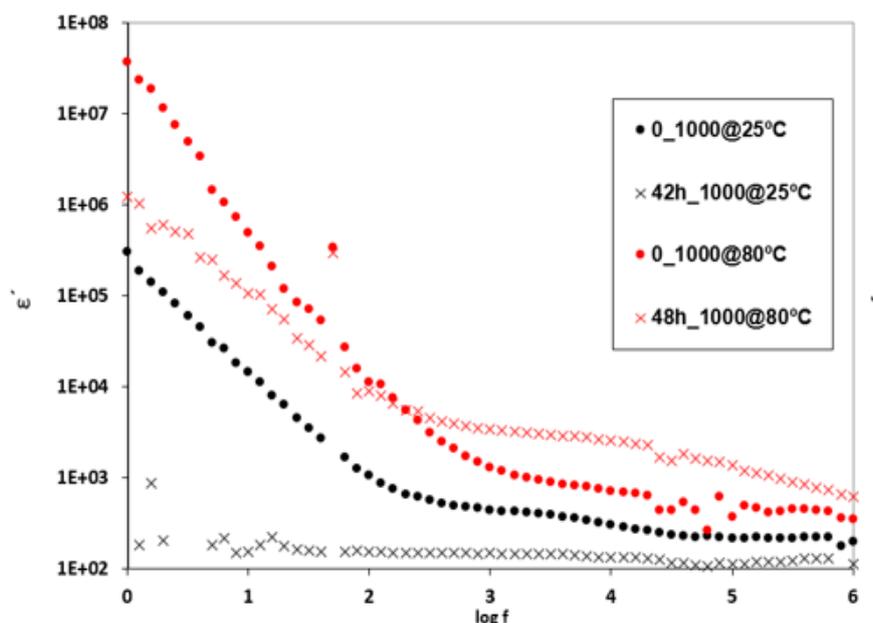


Figura 348. Representación de la parte real de la permitividad al inicio (puntos redondos) y final (cruces) de la polimerización de las dispersiones (1000 rpms) a 25°C (negro) y 80°C (rojo).

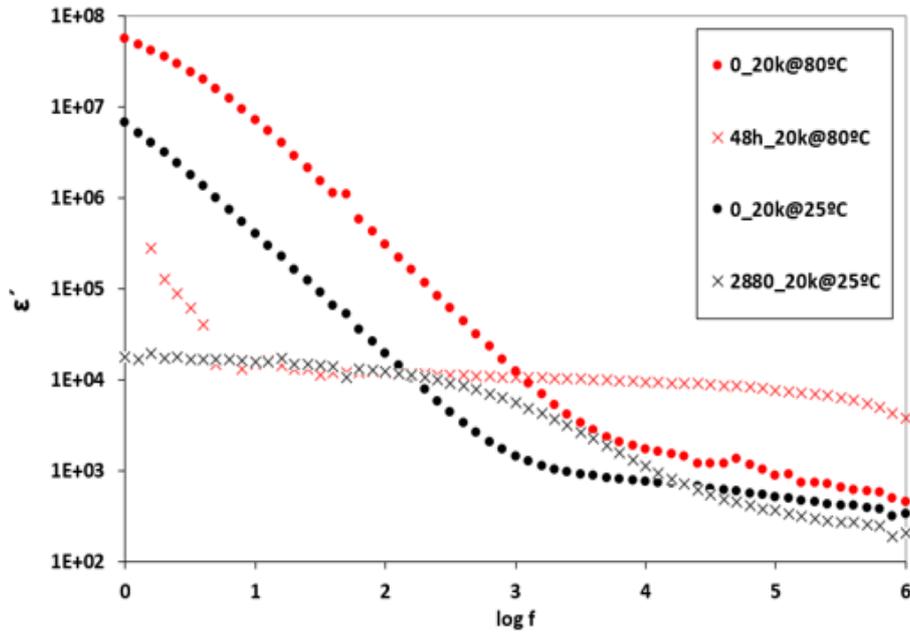


Figura 349. Representación de la parte real de la permitividad al inicio (puntos redondos) y final (cruces) de la polimerización de las dispersiones (20.000 rpms) a 25°C (negro) y 80°C (rojo).

Las Figura 350 y Figura 351 y la Tabla 107 muestran la parte imaginaria del módulo dieléctrico (M'') en función de la frecuencia. Se observa una diferencia evidente en la posición de la frecuencia a la cual se alcanza el máximo valor de M'' y también en el número de bandas que componen los espectros.

0,25% <i>m</i> _G2_25°C					
1.000 rpms @ 5min			20.000 rpms @ 5min		
Tiempo	Log $f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	$M''_{m\acute{a}x}$	Tiempo	Log $f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	$M''_{m\acute{a}x}$
0	4,50	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0	5,20	$1,03 \cdot 10^{-3}$
60 min	4,10	$1,75 \cdot 10^{-3}$	55 min	5,50	$1,08 \cdot 10^{-3}$
100 min	3,70	$1,75 \cdot 10^{-3}$	90 min	5,80	$1,09 \cdot 10^{-3}$
135 min	3,20	$1,73 \cdot 10^{-3}$	150 min	~6,00	$1,18 \cdot 10^{-3}$
180 min	2,80	$1,71 \cdot 10^{-3}$	210 min	>6,00	$1,24 \cdot 10^{-3}$
360 min	<2	$<1,50 \cdot 10^{-3}$	270 min	>6,00	$1,34 \cdot 10^{-3}$
22h	5,10	$1,30 \cdot 10^{-3}$	450 min	>6,00	$1,56 \cdot 10^{-3}$
42h	5-6	$(1,0-1,50) \cdot 10^{-3}$	2880 min	5,50	$1,65 \cdot 10^{-3}$

Tabla 107. Valores máximos de la parte compleja del módulo eléctrico y logaritmo de la frecuencia a la que aparecen a lo largo de la polimerización a diferentes temperaturas de la dispersión de 0,25%*m* de G2 polimerizada a 25°C.

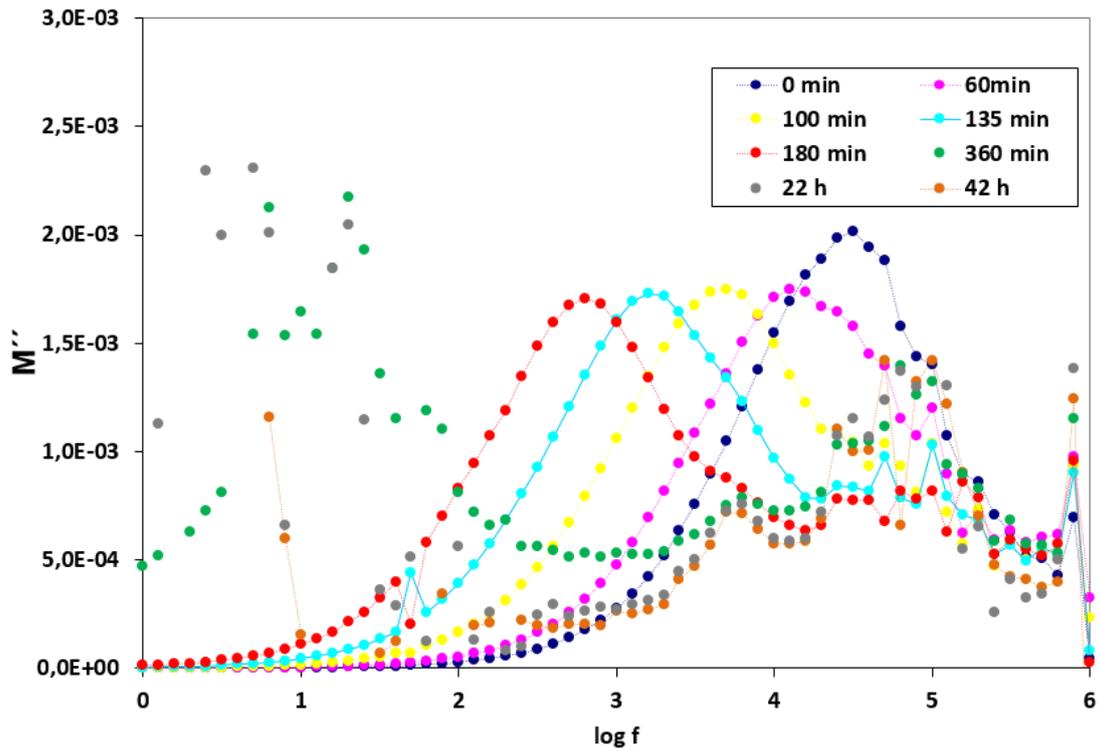


Figura 350. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión realizada a 1.000rpm de 0,25% m de G2.

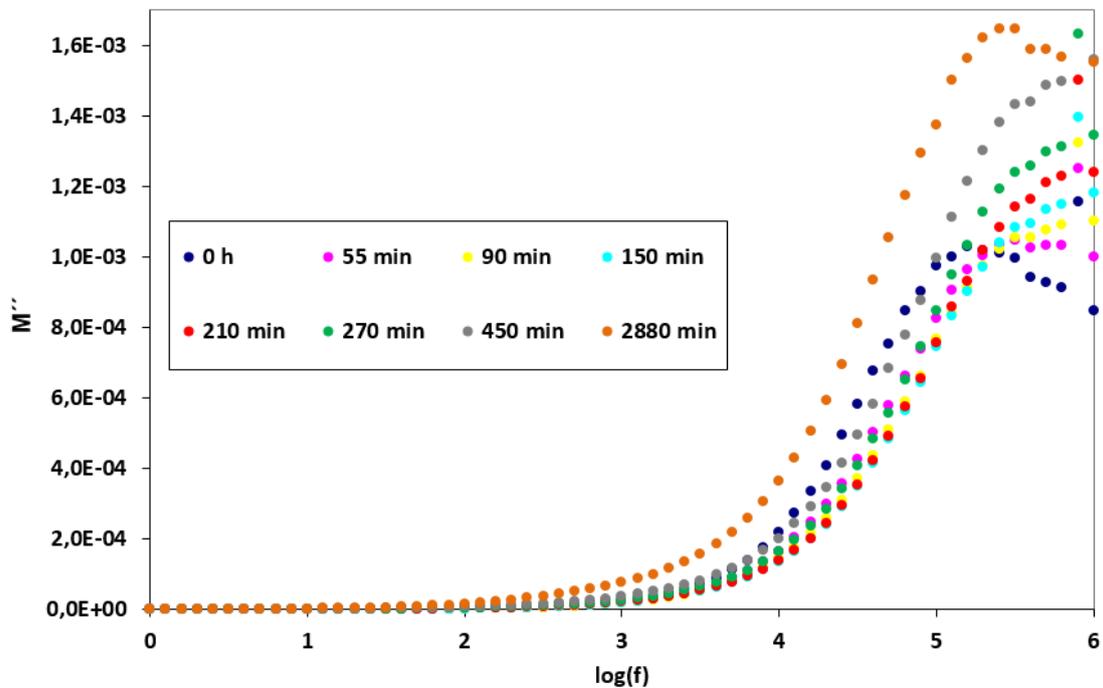


Figura 351. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión realizada a 20.000rpm de 0,25% m de G2.

En el caso de la dispersión realizada a 1.000rpms, se observa una disminución de la frecuencia a la que aparece el máximo valor de M'' ; manteniéndose éste en valores casi constantes ($\sim 1,70 \cdot 10^{-3}$) tras un ligero descenso inicial. La frecuencia a la que aparece el máximo puede verse disminuida por la menor movilidad dipolar a medida que las cadenas van incrementando su peso molecular.

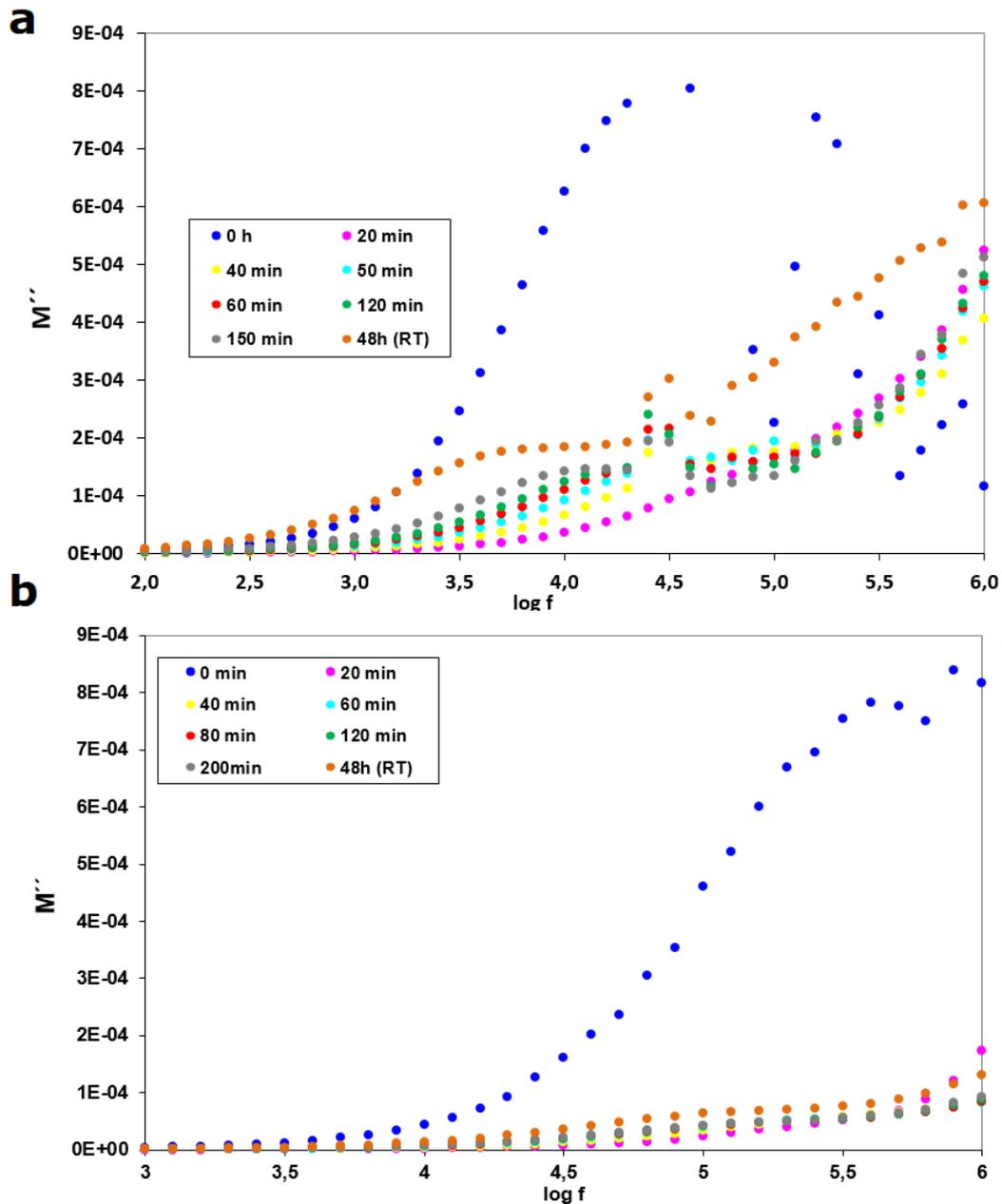


Figura 352. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% m G2 realizada a 1.000rpm (a) y 20.000rpm (b).

Al continuar la polimerización, se observa dispersión de los valores a bajas frecuencias, probablemente provocada por la baja capacitancia de las muestras. Dependiendo del tiempo, no aparece dicha componente.

A tiempos superiores a 6 horas, se observan varios picos de pequeña intensidad a altas frecuencias.

La dispersión preparada con alta velocidad de cizalla muestra una banda de gran anchura con un máximo situado entre 10^5 - 10^6 Hz. En el rango de frecuencias estudiado, no se puede asegurar si existen otras componentes a mayor frecuencia. Es evidente que en el caso de la dispersión de 20.000 rpms la componente de relajación se sitúa a frecuencias más altas, correspondiente a movimientos dipolares más rápidos.

De manera análoga a lo que sucede con las dispersiones polimerizadas a temperatura ambiente (Figura 350 y Figura 351); a 80°C se observan al menos dos componentes desde frecuencias de 100 Hz. Sin embargo, las dispersiones realizadas con alta cizalla muestran una sola componente a frecuencias superiores a 10 KHz; e incluso a tiempos más largos, el pico del módulo desaparece.

5.4. Estudio de la conductividad eléctrica y térmica de los composites epoxi-GRM

5.4.1. Conductividad eléctrica

En el apartado 5.2. se ha estudiado el efecto del porcentaje de carga en la viscosidad de la dispersión y la conductividad eléctrica de los composites. Basado en dicho estudio previo, se decide emplear una agitación de 20.000 rpm durante 20 minutos en la preparación de composites con mayor porcentaje de carga, con el fin de determinar sus umbrales de percolación y la cantidad de carga necesaria para lograr elevada conductividad eléctrica. La temperatura a la cual se ha llevado a cabo la polimerización es 25°C.

La Figura 353 muestra las curvas de conductividad eléctrica frente a porcentaje de GRM de los composites preparados.

Lo primero que cabe destacar es la gran diferencia, tanto en los valores de conductividad eléctrica como en el umbral de percolación en función del método de preparación del material grafénico, tamaño lateral y relación de

aspecto. Los materiales preparados por LPE presentan los mayores umbrales de percolación. Esto está directamente relacionado con el tamaño lateral de las láminas; que es significativamente menor que en los obtenidos por procesos de oxidación. Por otro lado, los composites de epoxi-rGO (G1 y G2) son los que presentan los menores umbrales de percolación.

El composite de resina con el material grafénico G5 muestra un umbral de percolación entre el 6,0 y 6,5% de carga; y alcanza el nivel de 1 S/m con aproximadamente el 25%_m.

Sin embargo, los composites de G6 necesita hasta un 10% para lograr la percolación y el valor de conductividad más alto que pueden conseguir es de $1 \cdot 10^{-5}$ S/m. La diferencia entre ambos se debe al menor tamaño lateral de G6. Los composites de resina con el material G6 no son candidatos adecuados para lograr formulaciones de alta conductividad eléctrica.

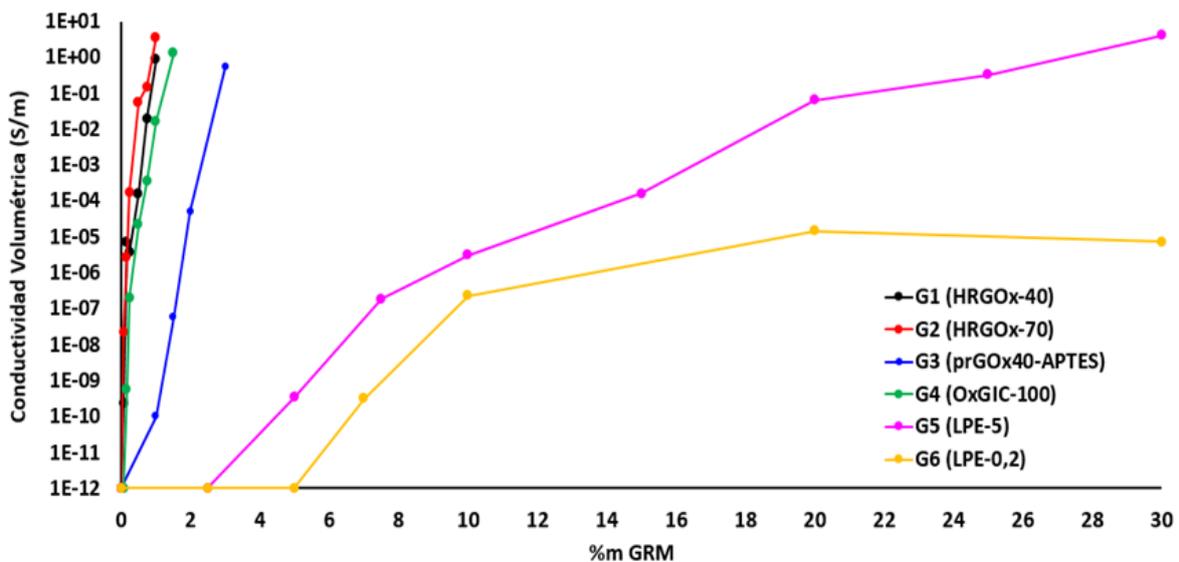


Figura 353. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites de resina epoxi frente al porcentaje en peso de GRM.

Preparaciones realizadas a 20.000rpms durante 20 minutos.

Otra de las diferencias más notables se encuentra en el comportamiento de G3. Este material tiene grupos funcionales que buscan mejorar la dispersión y compatibilidad de la resina. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el proceso de funcionalización parte de un óxido de grafeno (GO1) sometido a un proceso de reducción de baja intensidad. Este proceso ha sido diseñado para reducir parte de los grupos funcionales del GO1, pero conservar un

porcentaje de ellos, de manera que actúen como posiciones de anclaje para los grupos silano. Esta reducción parcial se traduce en la presencia de mayor número de posiciones defectivas en la superficie del G3, que reducen la movilidad electrónica y por tanto, la conductividad eléctrica.

El umbral de percolación de los composites de G3 en epoxi aumenta hasta el 1,50% en peso, y alcanza el nivel de 1S/m cuando la carga es del 3%.

El material G1 ha sido obtenido partiendo del mismo óxido de grafeno (GO1) con la diferencia de que, en este caso, se aplican procesos de reducción que logran disminuir el porcentaje de oxígeno hasta un valor del 2%. Esto ayuda a que la movilidad electrónica sea mayor y se consiga reducir el umbral de percolación del composite hasta el 0,15% en peso.

En el caso del material G2, se observa que el umbral de percolación de los composites está por debajo del 0,15% en peso. La diferencia más importante entre G1 y G2 se encuentra en el tamaño lateral, ya que tanto el grado de exfoliación como el contenido de oxígeno son similares. Sin embargo, G2 presenta un tamaño lateral medio mayor (60-70 μm) que G1 (20-40 μm). De acuerdo con la teoría de percolación, el número de contactos necesario es menor en el G2; lo que explica que la carga para llegar al umbral de percolación sea menor (0,075%), ver Figura 354.

En ambos casos, la carga del 1% en la resina permite alcanzar conductividad del nivel de 1 S/m.

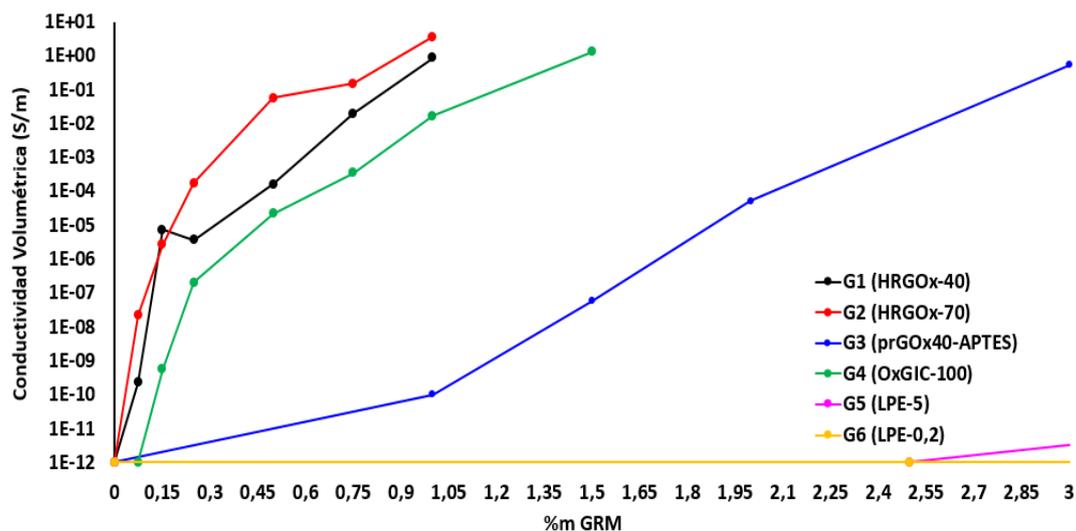


Figura 354. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites de epoxi frente al %_m de GRM en la zona de menor porcentaje de carga.

G4 tiene un contenido en oxígeno entorno al 1% y mayor espesor que G1 y G2. Se observa que necesita un 0,25% para llegar a conductividades de $1 \cdot 10^{-6}$ S/m. Para entender este comportamiento, debe tenerse en cuenta que es el material grafénico de mayor tamaño lateral de todos los empleados en este estudio (aproximadamente $100 \mu\text{m}$). Esto se traduce en un menor número de contactos entre láminas y por tanto, en un umbral de percolación más bajo de que se podría predecir. La formulación con 1,50% en peso de G4 supera el valor de 1S/m.

5.4.2. Conductividad térmica

Los materiales grafénicos G5 y G6, obtenidos mediante procesos de exfoliación en fase líquida (LPE) no son los candidatos más apropiados cuando se busca elevar la conductividad térmica de una matriz polimérica; ya que su reducido tamaño lateral hará necesario un elevado porcentaje de carga. Como se ha comprobado, estos porcentajes tan elevados provocan un aumento en la viscosidad muy elevado (apartado 5.2.). Se ha decidido no realizar probetas epoxi con estos materiales para la medida de la conductividad térmica debido a que las formulaciones con porcentaje de carga tan elevado presentan desventajas en su procesabilidad.

Los grados G1 y G2, obtenidos aplicando procesos de reducción a los óxidos de grafeno, podrían ser buenos candidatos gracias a su elevado tamaño lateral, sin embargo, el alto contenido en defectos penaliza el movimiento de los fonones, reduciendo la conductividad térmica que cabría esperar de los mismos. La publicación de J. Gómez indica que son necesarios procesos de recuperación de la estructura gráfitica a elevada temperatura para lograr valores elevados de conductividad térmica.²¹⁵

Gracias al estudio de las propiedades y la caracterización realizada, se decide que el material G4 es el más adecuado para lograr composites de elevada conductividad térmica empleando bajos contenidos de carga; dado su elevado tamaño lateral y bajo espesor y bajo contenido en oxígeno. Las dispersiones se han realizado durante 20 minutos, con 20.000 rpm de cizalla y la polimerización se ha llevado a cabo a 25°C.

Los resultados obtenidos de conductividad térmica muestran que es posible superar el umbral de 1 W/mK a partir del 7,5% en peso de G4 en resina

epoxi. La Figura 355 muestra tres zonas bien diferenciadas por su comportamiento; a bajas concentraciones, hasta el 1,5%_m, la conductividad térmica aumenta ligeramente, con un incremento del 60% a dicho porcentaje.

A partir del 2% en peso se produce un cambio brusco en esta tendencia, observándose aumentos significativos en el valor de conductividad hasta el 7,5%_m. En la tercera zona, a partir de esta concentración, se observa un menor aumento de los valores de conductividad térmica al incrementar la carga. Se puede considerar que se ha alcanzado la zona de saturación, probablemente debido a la aglomeración y segregación. La conductividad térmica no aumentará sustancialmente pese a que se incremente el contenido en grafeno. Esto puede deberse a las propias características del material grafénico, la dispersión y a la baja interacción con la matriz.^{206,210,214}

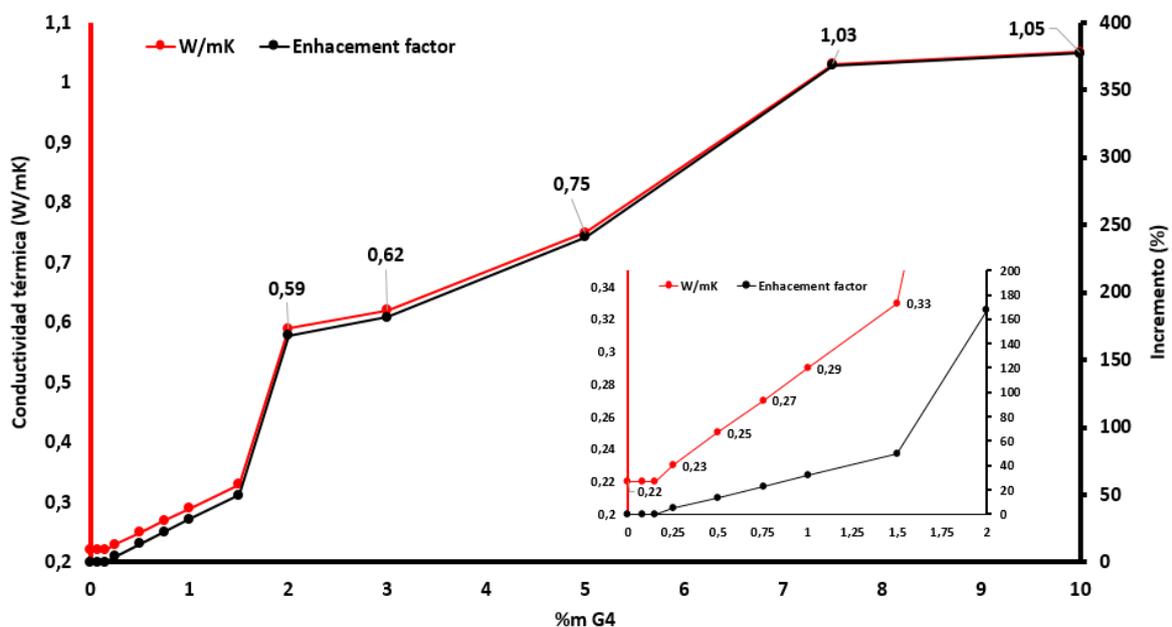


Figura 355. Representación gráfica de la conductividad térmica (línea roja) y su incremento (línea negra) de los composites de resina epoxi con G4. La figura interior muestra la zona de bajas concentraciones.

Los resultados que recoge la Figura 356 muestran la comparación de la conductividad térmica y eléctrica de los mismos composites; es necesario añadir porcentajes de carga mayores para lograr elevada conductividad térmica, mientras que una alta conductividad eléctrica (1 S/m por ejemplo) se alcanza con menor contenido de G4.

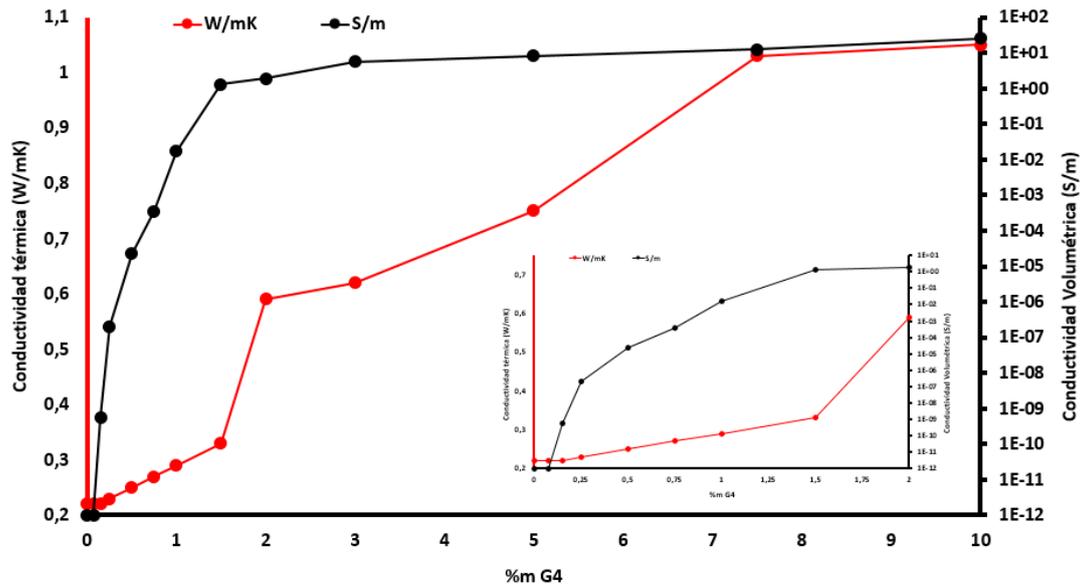


Figura 356. Representación gráfica de la conductividad térmica (línea roja) y eléctrica (línea negra) de los composites de resina epoxi con G4. La figura interior muestra la zona de bajas concentraciones.

Estos resultados están de acuerdo con otros estudios publicados y también con las predicciones teóricas, dadas las diferencias de varios órdenes de magnitud entre las relaciones de conductividad eléctrica y térmica grafeno/matriz (Ecuación 7 y Ecuación 8).^{209,210} La diferencia de conductividad eléctrica resina-carga es de aproximadamente 15 órdenes de magnitud frente a los cuatro órdenes de magnitud que existen cuando se trata de la conductividad térmica (2.000 vs 0,2 W/mK).

El comportamiento de estos composites respecto de las predicciones de los modelos se muestra en la Figura 357, donde se observa que los resultados obtenidos quedan situados en medio de ambos; pero más cercanos a las predicciones del modelo paralelo; lo que está de acuerdo con las publicaciones aportadas por otros autores.²¹¹

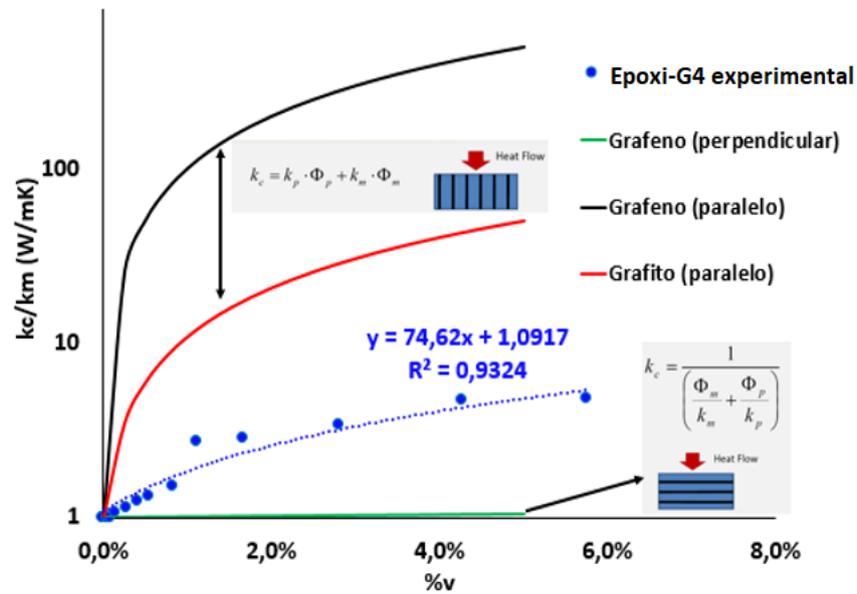


Figura 357. Representación gráfica de los modelos teóricos que predicen la conductividad térmica de composites de grafeno (líneas continuas) y los resultados experimentales obtenidos en los composites de epoxi-G4. Se muestra la ecuación de la recta de su ajuste.

La Figura 358 y Figura 359 comparan los resultados de conductividad térmica de los composites epoxi con G4 preparados en este trabajo con los presentados en otras publicaciones. Se observa que a bajas concentraciones, los composites de G4 logran mayor aumento de conductividad térmica; sin embargo, a partir del 2%v, los incrementos son menores que los medidos en otros composites de grafeno. Cabe destacar que a pesar de ello, los incrementos son superiores a los logrados con otras cargas carbonosas como el grafito, CNTs y negro de humo.

En este caso, y a diferencia de lo que comentan los autores de la publicación, los composites de epoxi con G4, sí muestran un comportamiento percolativo; mientras que en los otros existe una clara dependencia de la conductividad térmica con la fracción volumétrica.

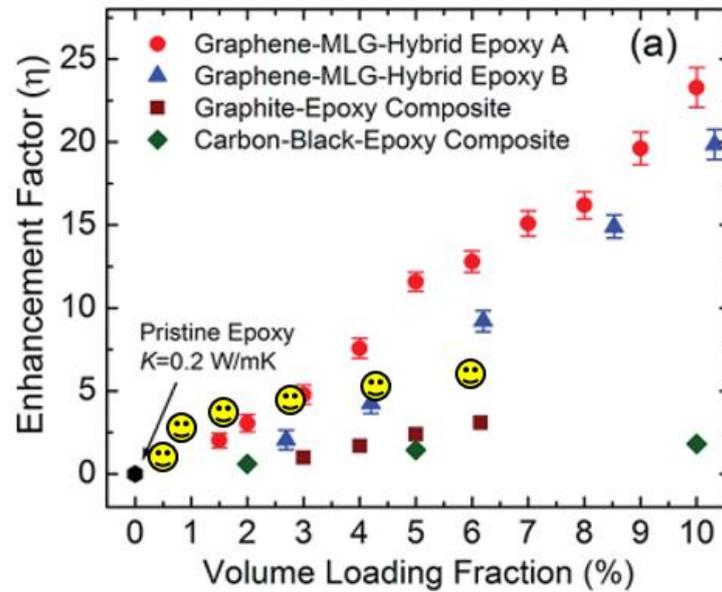


Figura 358. Aumento de la conductividad térmica en composites de epoxi con grafeno, grafito y carbon black (expresado en tanto por uno) a diferentes fracciones volumétricas.²¹⁴ Se han superpuesto los resultados experimentales obtenidos con varias de las formulaciones de resina epoxi y G4 obtenidos en este trabajo (representados con icono amarillo).

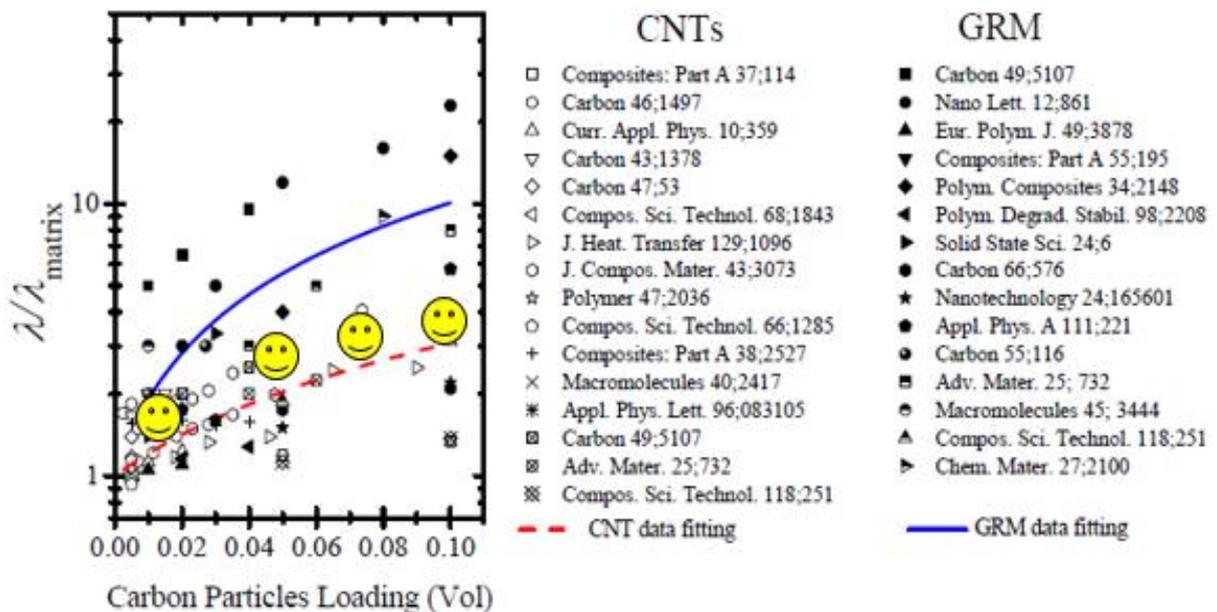


Figura 359. Aumento de la conductividad térmica en composites que contienen CNTs.²¹¹ Se han superpuesto los resultados experimentales obtenidos con varias de las formulaciones de resina epoxi y G4 obtenidos en este trabajo (representados con icono amarillo).

5.5. Efecto Joule

Cuando se hace pasar corriente eléctrica a través de un conductor, se induce un calentamiento resistivo, conocido como efecto Joule. Este fenómeno es provocado por el movimiento de electrones en la red, que causa una vibración atómica, provocando un incremento de temperatura. El ejemplo más común son las bombillas de filamentos (normalmente tungsteno). El calor generado depende del tipo de conductor; cuanto menor resistencia, menor efecto Joule generado.³³⁶

Varios autores han testado estos efectos en composites con cargas carbonosas, como los CNTs en porcentajes elevados (15% y 20%) en poliacrilonitrilo³³⁷ o matriz epoxi.³³⁶

Se ha testado el empleo de composites de epoxi-G1 en una aplicación que actualmente se demanda por parte de la industria, como es el *anti-icing*; que es necesario en aplicaciones como el uso de composites epoxi reforzados con fibra de vidrio en el caso de ser empleados en estructuras (como elementos de aviación o aerogeneradores) que sufren problemas cuando se encuentran a temperaturas muy bajas (-50°C en el caso de aeronáutica, ver Figura 360 y por debajo de 0°C en aerogeneradores).



Figura 360. Tratamientos actuales para descongelar partes del avión, que pueden ser reemplazados por composites con materiales grafénicos que tengan capacidad de descongelarse.

Una vez conocido el comportamiento de los materiales grafénicos en la matriz epoxi, se han seleccionado dos formulaciones que presentan elevada conductividad eléctrica. Se ha tenido en cuenta que para lograr este efecto

es necesario un valor de conductividad eléctrica alto (del orden de 1 S/m o $10 \Omega/\text{sq}$, o superior).

Se han preparado composites de resina epoxi con 1,5% y 2% en peso de G1, dispersando a 20.000 rpm durante 20 minutos. Se ha empleado manta de fibra de vidrio para generar una pieza de dimensiones 20x25 cm. El composite se lamina manualmente (hand lay up), extendiendo la dispersión de grafeno sobre la fibra de vidrio. Se disponen 4 electrodos en las aristas de la pieza y se deja polimerizar en un molde; aplicando 8 bares de presión.

El composite se introduce a un congelador, a -40°C y se deja allí durante 5 horas. Al comienzo de la prueba, la cámara térmica refleja una temperatura inferior a -20°C (su límite inferior). Los electrodos del composite se conectan a una fuente de alimentación y comienza a pasar corriente ($\sim 24 \text{ V}$). La Figura 361 muestra la evolución de la temperatura a lo largo de los tres minutos siguientes, observándose un rápido ascenso. Transcurridos dos minutos, existe una distribución del calor bastante homogénea a lo largo de la superficie del composite.

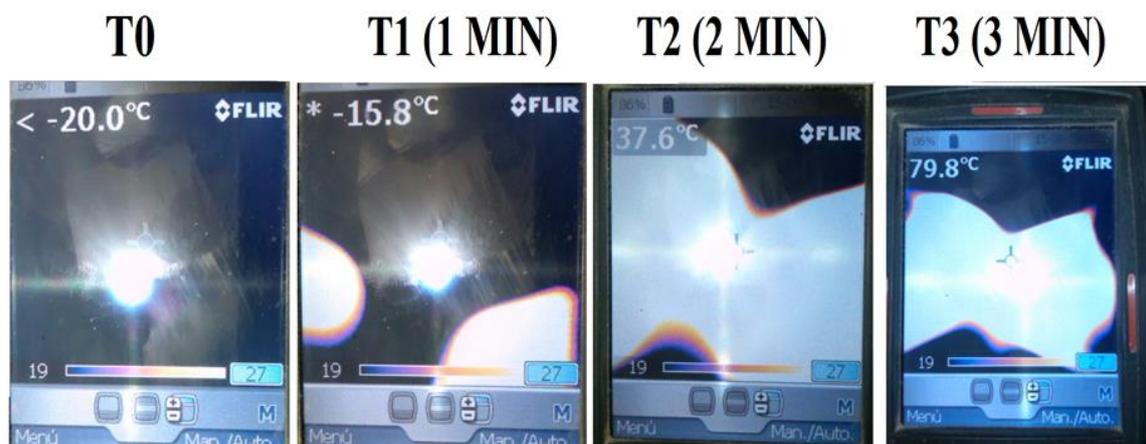


Figura 361. Monitorización de la temperatura del composite con 2% de G2 a medida que transcurre el tiempo de paso de corriente eléctrica.

La Figura 362 permite observar diferencias entre ambos composites, ya que mientras el de menor porcentaje eleva la temperatura hasta valores cercanos a 40°C en el tiempo total de prueba (4 minutos), el composite al 2% de G1 supera los 100°C ; al aplicar 24 V. Esto puede deberse a que en la formulación de mayor porcentaje existe un mayor número de láminas que aumenta la cantidad de caminos de conducción. Así mismo, en este caso, la cantidad de

superficie en la que se observa aumento de temperatura es mayor que en el caso al 1,5%*m*G1; aunque no es una magnitud que se pueda determinar con precisión.

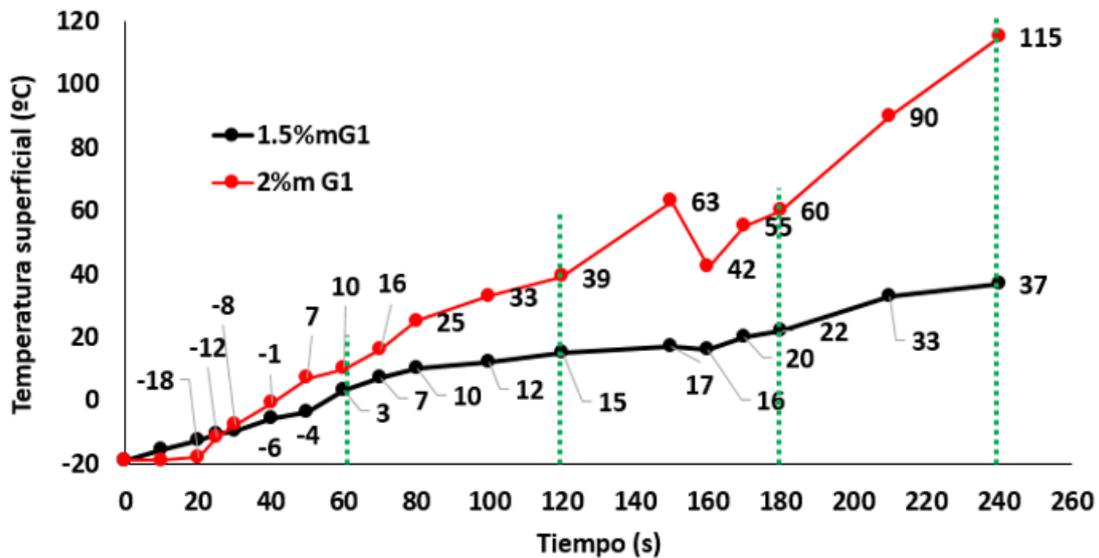


Figura 362. Representación gráfica de la temperatura superficial de los composites epoxi de G1 en función del tiempo que transcurre pasando corriente eléctrica (24 V).

Cabe destacar que, transcurrido el primer minuto ambos han superado los cero grados, por lo que el efecto es rápido.

Este es un ejemplo de la posible aplicación de composites de grafeno en matriz epoxi en la que actualmente se continúa trabajando.

5.6. Conclusiones sobre composites epoxi-GRM

Conclusiones sobre dispersión GRM-epoxi

Todas las pruebas realizadas a lo largo de este trabajo de investigación han tenido como objetivo conocer el comportamiento de los diferentes materiales gráfenicos dentro de una matriz polimérica, con la idea de optimizar la conductividad eléctrica de las formulaciones en porcentajes de carga bajos; determinando su viscosidad como factor clave para una adecuada procesabilidad.

Tal y como se ha comentado, existe un gran número de diferencias entre los diversos tipos de materiales gráfenicos, debidos al proceso de obtención:

como por ejemplo el tamaño lateral, su espesor y el contenido en oxígeno y defectos estructurales. Todas estas características llevan a pensar que los GRMs no pueden comportarse de la misma forma, y que tampoco puede trabajarse con ellos de igual modo; ni esperar los mismos resultados. Por tanto, este apartado ha pretendido entender el efecto del procesado en las características de cada uno de los materiales grafénicos y su influencia en los valores de conductividad eléctrica, observando y obteniendo las siguientes conclusiones:

1. Los resultados de la viscosidad de las dispersiones y las imágenes adquiridas por microscopía electrónica, están de acuerdo en que las dispersiones de bajas rpms presentan una alta tasa de láminas aglomeradas. Al incrementar la fuerza de cizalla aplicada, la tasa de aglomerados va disminuyendo; permitiendo disminuir la distancia entre partículas y crear caminos de conducción. Esto va acompañado aumentos en los valores de la viscosidad; que favorecen la formación y dan estabilidad a la red de partículas.
2. Es necesario trabajar en condiciones de elevada cizalla para conseguir la desaglomeración (al menos parcial) de los materiales grafénicos de elevado tamaño lateral.
3. Tiempos de procesado largos a altas rpms (superiores a 20 minutos) no producen un aumento significativo en las propiedades eléctricas
4. La conductividad eléctrica de los composites epoxi preparados con bajos porcentajes de carga de óxidos de grafeno altamente reducidos (G1 y G2, de tamaño lateral grande) pueden lograr conductividad eléctrica elevada ($> 1 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$) o ser prácticamente aislantes; según las condiciones a las que se haya procesado.
5. G4, material grafénico obtenido por un proceso de intercalación, también se observa dependencia de la conductividad eléctrica y la viscosidad en función de los parámetros de dispersión.
6. Al trabajar con materiales obtenidos por LPE (G5 y G6), los valores de conductividad eléctrica incrementan varios órdenes de magnitud respecto a la resina virgen cuando los contenidos son mayores al 7 y 10% en peso, respectivamente. Esto se debe al menor tamaño lateral de estos dos grados, respecto al resto de materiales utilizados. Esto

provoca un aumento mucho mayor en los valores de viscosidad de las dispersiones que presentan elevada conductividad eléctrica. En el caso de estos materiales, no se notan variaciones significativas entre los diferentes modos de dispersión.

7. La dispersión de GRMs en la matriz epoxi provoca una desviación del comportamiento newtoniano de la misma, mostrando un comportamiento pseudoplástico. Este efecto depende del contenido de material grafénico. Así, en el caso de G1, cargas superiores al 0,15%_m, ya permiten observar este cambio. G2 ha mostrado este cambio en todas las formulaciones y G5 sólo en las de muy alto contenido (~30%_m). Cabe destacar que el cambio de comportamiento es por tanto dependiente del porcentaje y tipo de GRM.

Las curvas de conductividad eléctrica de los composites con diferente porcentaje de carga muestran resultados muy diferentes según el material grafénico empleado. En concreto, se observa que cuanto mayor relación de aspecto presenta el material, menor es su límite de percolación. Las diferencias son muy evidentes entre los materiales preparados por LPE y los que se han obtenido mediante la oxidación, exfoliación y reducción de grafito. La tabla resume los porcentajes de carga necesarios en la resina para alcanzar el límite de percolación y un valor de conductividad eléctrica de 1 S/m.

Conductividad eléctrica Epoxi-GRM		
GRM	Umbral percolación (% _m)	1 S/m (% _m)
G1	0,15	1
G2	<0,15	1
G3	1,5	3
G4	0,25	1,5
G5	6-6,5	25
G6	10	NO

Tabla 108. Pocentajes en peso de GRM necesarios para alcanzar límite de percolación y un valor de 1 S/m.

Además de las condiciones de dispersión; las condiciones de polimerización han demostrado tener una importante influencia en la conductividad eléctrica de los composites. Los experimentos que se muestran en el apartado 5.3.; observándose una clara diferencia entre el resultado obtenido en la polimerización de la dispersión de 1.000 rpm agitada durante 5 minutos

cuando polimeriza a temperatura ambiente y a 80°C. Mientras que a 25°C se produce una pérdida de la conductividad eléctrica de la dispersión al polimerizar (de 5 órdenes de magnitud); la polimerización a 80°C mantiene la conductividad, con apenas una variación de un orden de magnitud desde el comienzo y hasta el curado total del composite epoxi-GRM.

La dispersión de G2 preparada a mayor cizalla incrementa los valores de permitividad en comparación con el resto de las dispersiones. Esto puede relacionarse con la mayor cantidad de interfase (polímero-láminas de grafeno) lograda cuando se trabaja a 20.000 rpms; lo que está de acuerdo con la mayor tasa de ruptura de aglomerados y mejor dispersión observada en las imágenes de microscopía. Además, el incremento de viscosidad también es muy superior en el caso de 20.000 rpms, lo que está de acuerdo con la mayor dispersión y desaglomeración de las láminas de G2 cuando se trabaja a velocidad alta.

Respecto a la conductividad térmica, los composites de epoxi de G4 superan ligeramente el valor de 1 W/mK con porcentajes de 7,5%_m. En los mismos, la conductividad eléctrica es aproximadamente 1 S/m.

El apartado 5.5 resumen una de las aplicaciones que actualmente se encuentra en vías de desarrollo; el efecto descongelante o *de-icing* que puede lograrse gracias a la conductividad eléctrica de composites epoxi con GRMs. Hasta el momento se han logrado incrementos térmicos de más de 40°C en aproximadamente 2-3 minutos con contenidos de rGO del 1,5%_m.

Capítulo 6.

Influencia de la temperatura, RH, tipo de rGO y su contenido en la UPL en composites rGO/TPUs

En este capítulo, hemos querido analizar la influencia de varios parámetros como la temperatura, el RH, el tipo de rGO y el porcentaje de carga en la UPL de Jonscher.

Los poliuretanos termoplásticos (TPU) combinan en su estructura segmentos blandos y duros, lo que hace que estos materiales sean muy versátiles, permitiendo trabajar a diferentes temperaturas y presentar diferentes grados de dureza. Por otro lado, los TPU presentan también muy buenas propiedades mecánicas y resistencia química.³³⁸ Es posible modificar las propiedades mecánicas o eléctricas del TPU mediante la preparación de nanocomposites.

En este capítulo, se resume la preparación de composites TPU con dos tipos de rGO, de diferentes características, mediante mezclado en disolución.

La ley universal de Jonscher (UPL) permite estudiar los mecanismos de conducción en matrices desordenadas. La medida de la conductividad en corriente alterna como función de la frecuencia $\sigma(\omega)$ para materiales conductores y semiconductores se caracteriza por una transición a una frecuencia dada entre una zona plana (plateau) asociada a la conductividad dc a una zona dispersiva (a alta frecuencia);^{332,335, 339,340,341,342,343,344} como ya se ha visto en el apartado 5.3 en el caso de composites de matriz epoxi.

En diferentes tipos de materiales, como monocristales, polímeros, cerámicas técnicas o composites conductores; se han descrito comportamientos anómalos que no siguen la UPL.^{345, 346, 347}

Recientemente Mauritz ha publicado la evolución lineal entre $\log A$ vs n y ha dejado abierta la cuestión de la relación entre A y n para diferentes tipos de materiales,³³⁵ por lo que en este capítulo hemos querido estudiar esta relación debido a que habíamos observado un comportamiento anómalo en la UPL.

6.1. Preparación de rGO y composites TPU/rGO

Los 2 rGOs se han preparado siguiendo el método de Hummer modificado y la principal diferencia ha sido en el tiempo de sonicación del GO, 20 minutos en el caso de rGO1 y 45 minutos para rGO2.

El poliuretano termoplástico empleado es GOLDENPLAST049 A85 NP30, de densidad 1,16g/mL a 20°C.

Para la preparación de los composites rGO/TPU, el TPU se ha disuelto en DMF y el rGO ha sido dispersado en el mismo disolvente, mediante sonicación en baño de ultrasonidos. Las 2 disoluciones se han mezclado y dispersado a 1000 rpm empleando un DISPERMAT LC75 (el mismo empleado en el caso de las dispersiones epoxi) y una hélice cowles de 50 mm de diámetro. Para su precipitación se añade metanol y se seca el composite a 70°C en un horno de vacío.

6.2. Caracterización de composites TPU-rGO

Los materiales gráfenicos se han caracterizado siendo la principal diferencia el área superficial (determinada mediante BET) y la densidad aparente; como se observa en la Tabla 109.

Referencia	Densidad aparente (g/cm^3)	Tamaño lateral (XY) mediante LD y SEM (μm)	A_{BET} (m^2/g)	%O mediante XPS
rGO1	0,004	40±2 (20-25 SEM)	289	2,63
rGO2	0,002	39±2 (20-25 SEM)	491	2,59

Tabla 109. Características de los rGO empleados en la preparación de composites TPU.

El tamaño lateral se ha determinado empleando difracción laser (D50) y SEM; pudiéndose observar que el tamaño lateral se reduce significativamente desde las 600 μm del grafito de partida a los $\sim 40 \mu m$ (D50 laser difraction) y 20-25 μm determinado por SEM (Tabla 109). Hay que destacar que mediante SEM se observan partículas discretas, y mediante difracción laser se observa también el tamaño de los aglomerados. Este efecto se ha mostrado también en otros rGO (G1 y G2) caracterizados en el capítulo 3.

Hay que destacar que los procesos de oxidación y sonicación pueden reducir el tamaño lateral de los rGO, al romperse los planos XY.⁷²

El área Superficial (SSA) es otro de los parámetros clave para la caracterización de los rGO. Como ya se ha comentado, el número de capas del rGO (N_G) puede determinarse dividiendo el máximo teórico de SSA del grafeno entre el valor experimental de BET que haya sido determinado ($N_G=2630/BET$).²⁹⁸ Al igual que se ha observado en los otros rGO, los valores observados de BET de estos rGOs están lejos del valor teórico, que como ya

se ha comentado, se atribuye a la superficie inaccesible debido a la aglomeración y a una exfoliación incompleta durante la sonicación.²⁹⁹

El cálculo de N_G , nos permite categorizar los materiales como óxido de grafeno reducido multilayer (rGO1: $N_G \sim 9$) y como few layers de óxido de grafeno reducido (rGO2: $N_G \sim 5$), basándonos en la clasificación de Bianco et al.⁴⁷

Hemos empleado la microscopía TEM para analizar el espesor de los rGO que hemos preparado (Figura 363 y Figura 364). El material de BET más elevado, muestra un espesor muy pequeño para todas las partículas que se han observado en la muestra, siendo este espesor menor de 1 nm, mientras que el espesor observado para rGO1, el material de BET más bajo, es algo más alto. Las imágenes de TEM esta alineadas con otros resultados publicados para rGOs.³⁴⁸

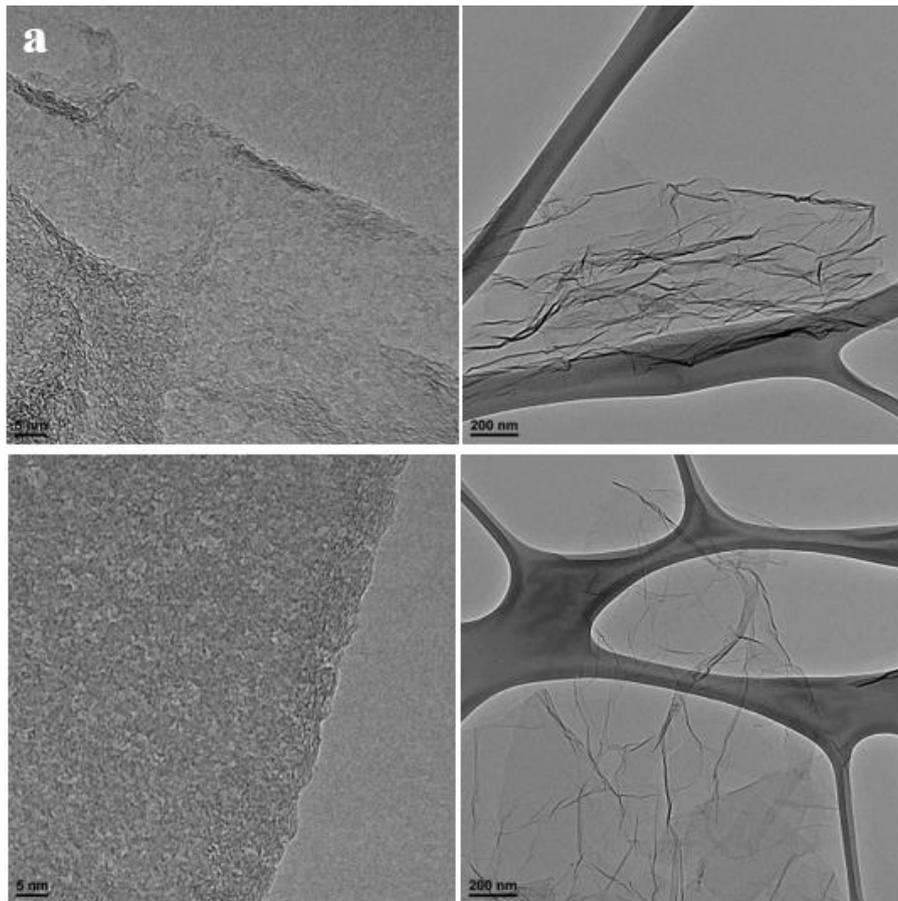


Figura 363. Micrografías de TEM de diferente magnificación de rGO1.

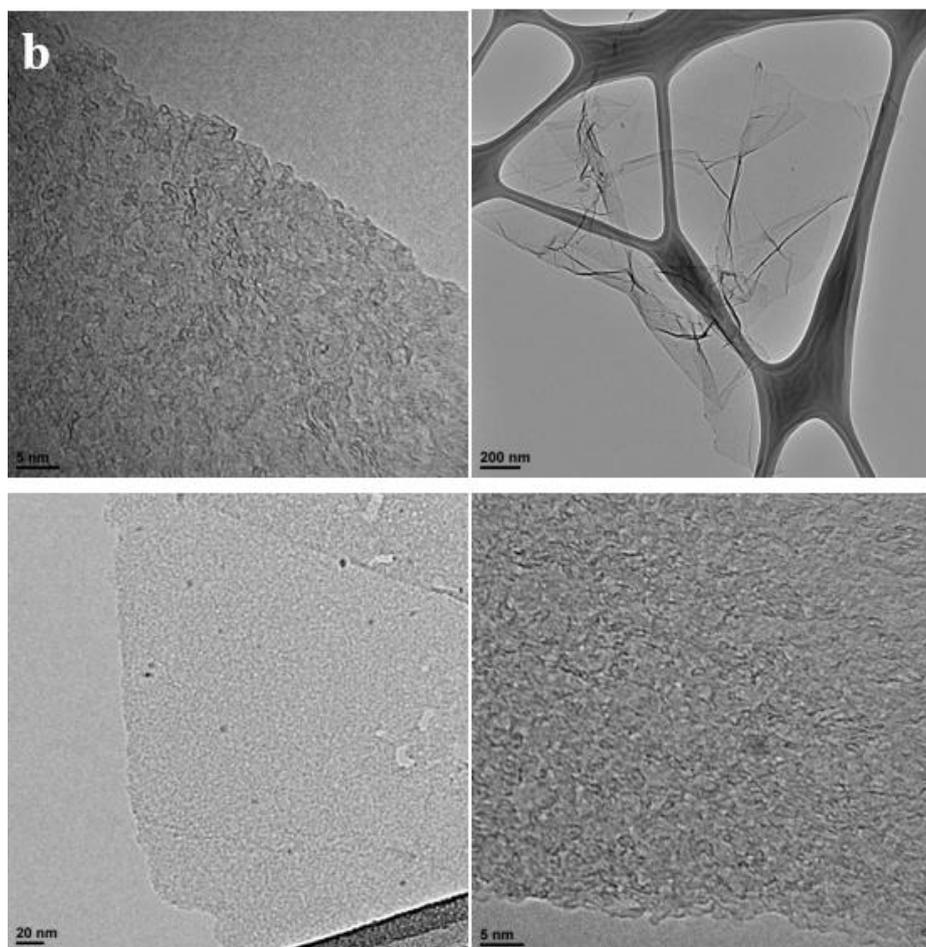


Figura 364. Micrografías de TEM de diferente magnificación de rGO2.

El espectro de RAMAN de los 2 rGOs se muestran en la Figura 365, observándose una banda intensa D $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ que confirma las distorsiones en la red, una banda G_{app} a $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ (1584 & 1585 cm^{-1}) que corresponde a la superposición de la vibración de primer del modo E_{2g} de G y la banda D'; también se observan las bandas 2D, D+D' y 2D'.³⁵

El incremento de la relación I_D/I_G después de la reducción se debe, como ya se comentó, a la transición Stage 2/Stage 1 de los defectos, y ha sido ampliamente reportado en la literatura.²⁹² Sin embargo, y debido al solapamiento de picos, y como se menciona King,²⁸⁸ la relación I_D/I_{Gapp} no es indicativo del grado de defectos debido al solapamiento entre los picos G y D', limitando la utilidad de esta relación para medir la densidad de defectos en los rGO. La combinación del mismo con Γ_D nos permitirá establecer una relación entre los mismos, por otro lado, al haber recuperado ambos

materiales el Stage 1, ha sido posible calcular LD aplicado la ecuación de Cañado (Ecuación 14).

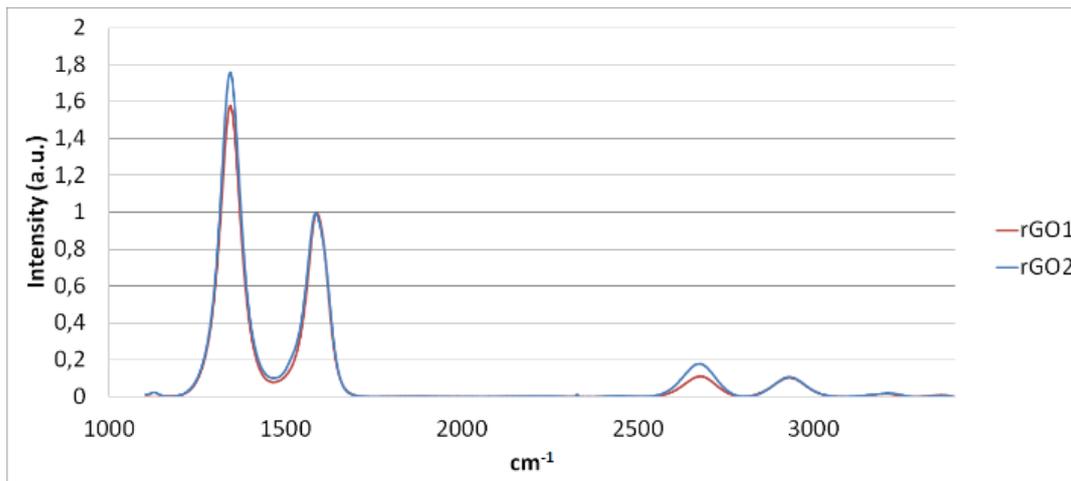


Figura 365. Espectros Raman de rGO1 y rGO2.

La posición de la banda 2D' nos ha permitido calcular la energía inferida del modo D' (D'_{inf}) y la diferencia entre 2D' (o D'_{inf}) y G_{app} como anteriormente se ha reportado, se observa un desplazamiento a mayores energía. La relación entre $D'_{inf} - G_{app}$ y la relación C/O obtenida mediante XPS está de acuerdo con la propuesta por King *et al.*²⁸⁸ $D'_{inf} - G_{app} = 4$ for C/O 35:1. El análisis de XPS muestra un contenido en oxígeno del 2,59% para rGO1 y del 2,63% para rGO2. La integración del pico O 1s muestra: C-O (58,2%), C=O (36,0%) y COO (5,8%) para rGO1 y C-O (64,1%), C=O (32,3%) y COO (3,6%) para rGO2.

6.3. Caracterización de rGO y compostes TPU

La morfología de los nanocomposites de TPU se ha estudiado mediante SEM (ver Figura 366 y Figura 367). En todos los casos y a todos los porcentajes de carga, se han observado agregados de gran tamaño con tamaño lateral de varas decenas y hasta más de 100 micras; concordante con el tamaño lateral observado mediante SEM y difracción laser. También se observan regiones con menor contenido de rGO. A mayor magnificación, se observa un mayor número de partículas para los composites de rGO2 que para los de rGO1, concordante con las diferencias en BET y N_G .

El tamaño medio de los agregados también aumenta al incrementarse la cantidad de rGO en el composite. El espesor de los agregados varía de las

pocas micras a 10 micras, observándose un apilamiento en paralelo en la dirección del plano XY. La tasa de zonas donde se observan aglomerados aumenta cuando el contenido de rGO es mayor, observándose una agregación alta en contenidos de material grafénico superiores al 0,50%_m. Estos agregados, crean un camino de conducción, que va a ser responsable de la conductividad eléctrica observada. Al aumentar la carga, el apilamiento es mayor, y aumenta la conductividad eléctrica. Este comportamiento ha sido previamente observado para otros composites TPU-GO.³⁴⁹

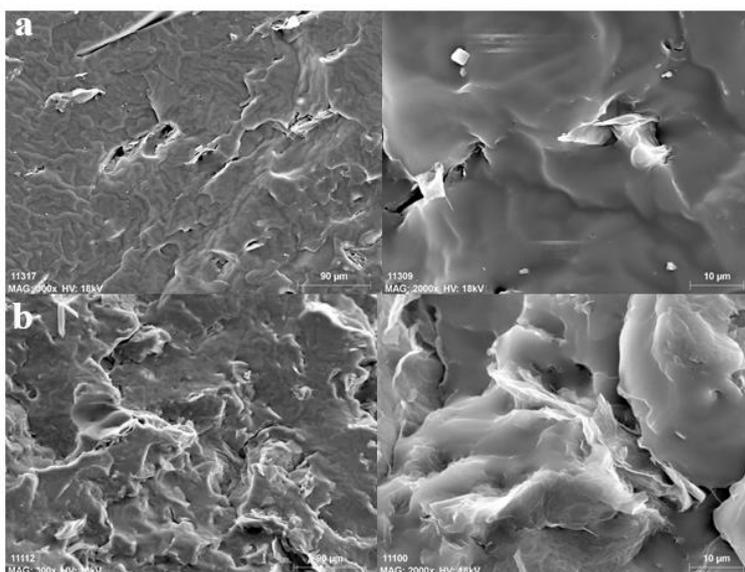


Figura 366. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones tras la criofractura de los composites: a) 0,25% rGO1; b) 1% rGO1.

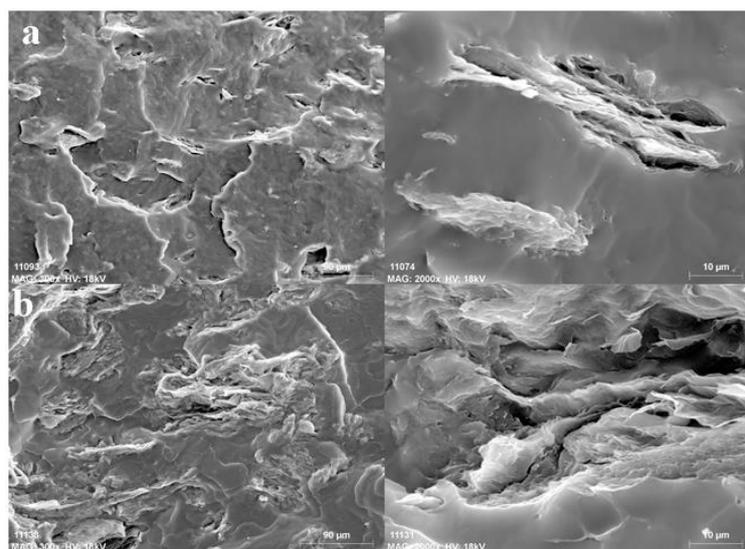


Figura 367. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones tras la criofractura de los composites: a) 0,25% rGO2; b) 1% rGO2.

La conductividad eléctrica medida en los composites depende del contenido de material grafénico y de su grado de exfoliación, como también han comprobado otros autores;³⁵⁴ ya que en este estudio comparativo se han empleado dos materiales (rGO_x) similares tanto en el tamaño lateral, como en el grado de reducción.

Los composites preparados con el grafeno de mayor exfoliación presentan mayor conductividad eléctrica, debido a que forman una red de percolación de manera más sencilla, por el mayor número de partículas.

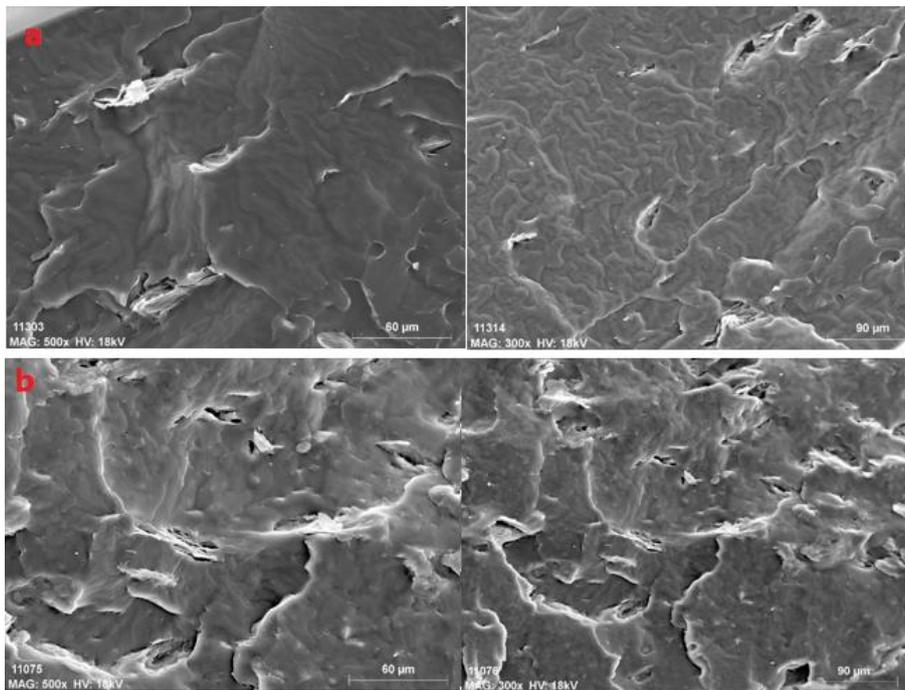


Figura 368. Micrografías SEM de los composites TPU con 0,25% de rGO1 (a) y rGO2 (b)

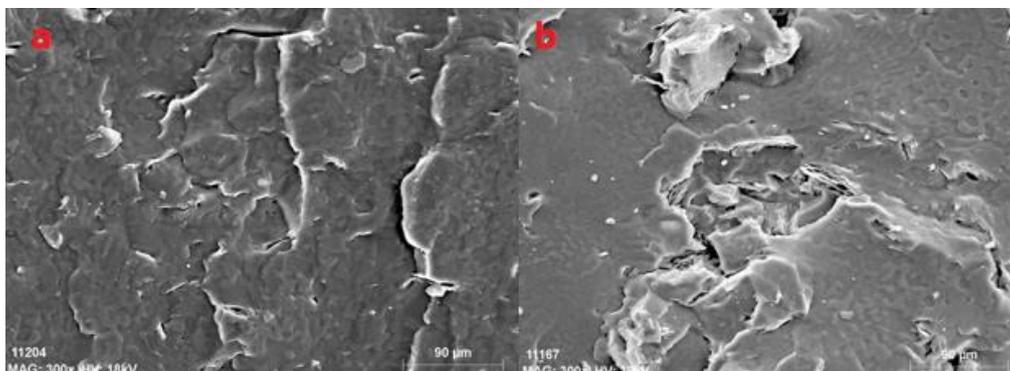


Figura 369. Micrografías SEM de los composites TPU con 0,5% de rGO1 (a) y rGO2 (b).

Con el objetivo de conocer la interacción rGO/matriz, se han obtenidos espectros RAMAN de los composites (Figura 370). Sin embargo, debido al solapamiento de las bandas del rGO y del TPU no ha sido posible discriminarlas y estudiar la interacción.

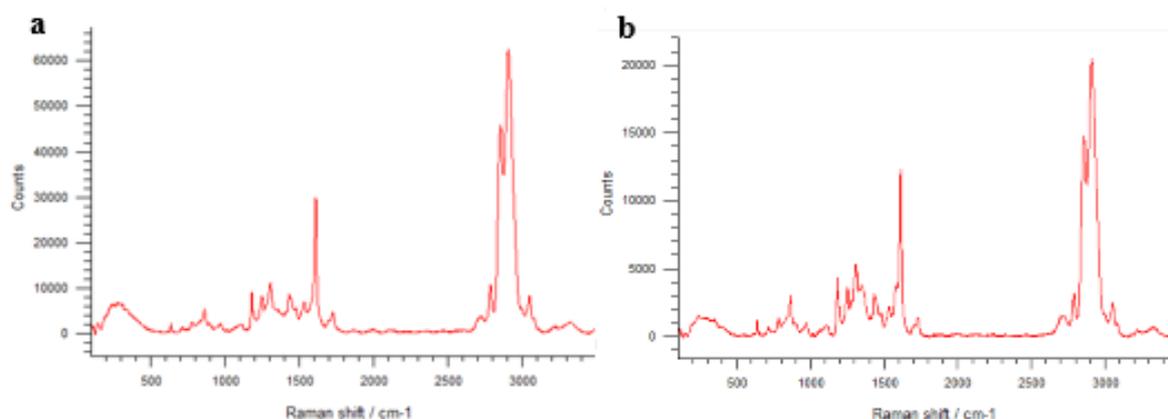


Figura 370. Espectros Raman de los composites TPU-rGO1 (a) y rGO2 (b).

Por otro lado, hemos observado que existe una influencia entre el tipo de rGO y la dureza de los composites (Figura 371).

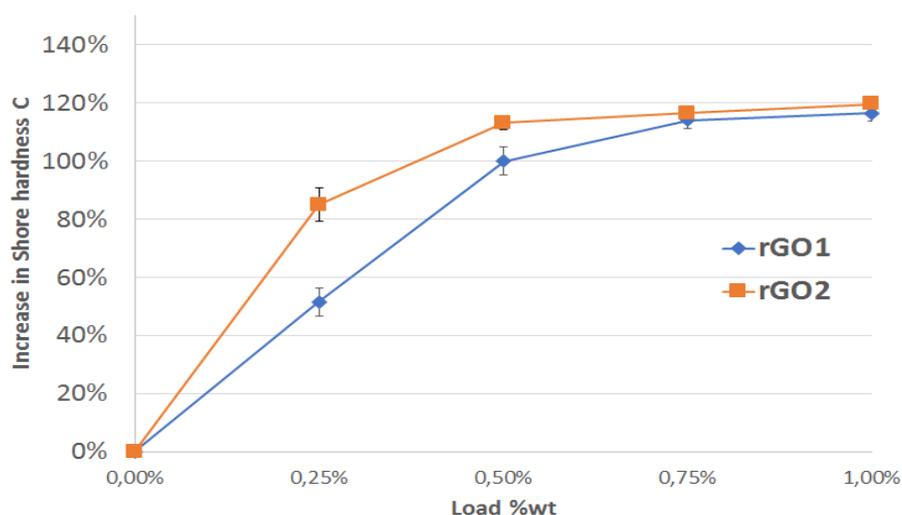


Figura 371. Incremento porcentual de la dureza de los composites TPU-rGO.

En ambos casos, hay un aumento significativo de la dureza de los composites, entre el 50% y 80%, con solo un 0,25% de carga. En el caso del rGO2, material con menor número de capas medio, se observa mayor incremento de dureza, especialmente a porcentajes de carga bajos, en comparación con el material rGO1. Este hecho se puede relacionar con el mayor número de

partículas de rGO en el composite del material que presenta mayor exfoliación. A mayores porcentajes de carga, la diferencia entre ambos es prácticamente nula y la dureza del polímero virgen se dobla.

Los valores de conductividad eléctrica que se han conseguido con los 2 rGO (Figura 372) son similares al observado para composites de nanoplatelets de grafeno/CNT/PU (10^{-4} S/m).^{350,351, 352,353}

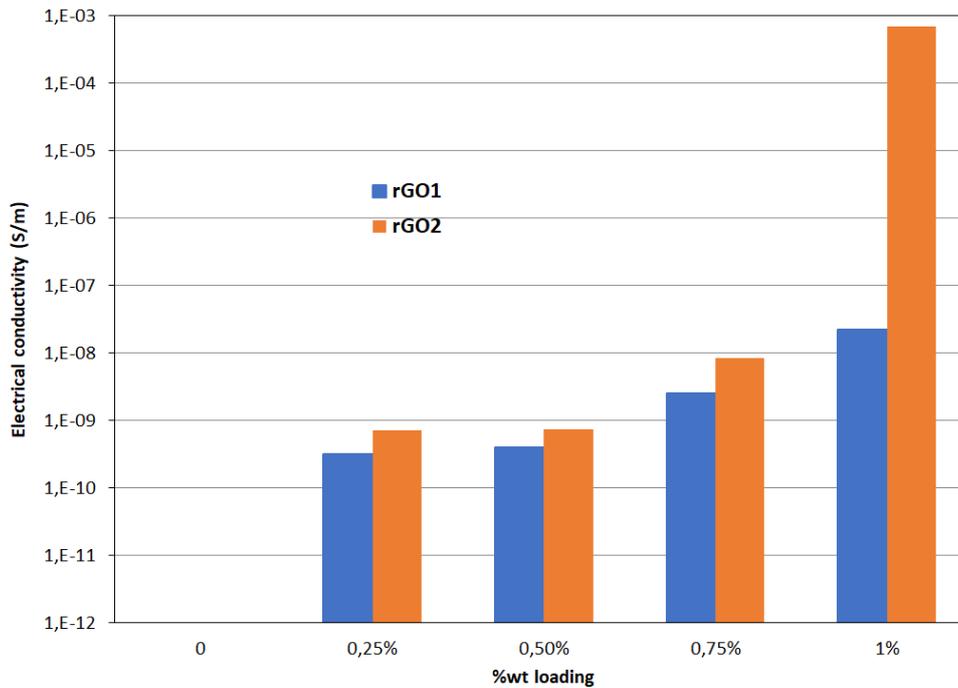


Figura 372. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de TPU-rGO medidos a 20°C y 40% humedad relativa (HR) frente al contenido en peso de GRM.

La Figura 372 muestra valores de conductividad obtenidos por estudio de impedancias a 20°C y 40% de humedad relativa (RH). Todos los composites analizados presentan valores en el rango de $1 \cdot 10^{-10}$ a $1 \cdot 10^{-8}$ S/m; excepto el que contiene el 1% de rGO2; que llega a $1 \cdot 10^{-3}$ S/m. Esta diferencia se debe a los grandes agregados observados en esta formulación, y al camino de conducción que han creado.

6.4. Influencia de la temperatura y RH (%)

Con el objetivo de estudiar la dependencia de la conductividad de los composites de TPU según sean las condiciones ambientales (T^a y RH); se han desarrollado las medidas de impedancia variando ambos factores.

La Figura 373 y Figura 374 representa la parte imaginaria frente a la parte real de la impedancia para los composites TPU-rGO2 de 0,50%_m y 1%_m a diferentes temperaturas. Se observa claramente el diferente comportamiento que presentan. El composite con 0,50%_m de rGO se ajusta a un circuito equivalente típico en el que existe una resistencia; comportamiento muy habitual en composites poliméricos con cargas carbonosas. Cabe destacar que la resistencia va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta, pasando de un comportamiento con más componente dieléctrica a un elemento de componente resistiva.

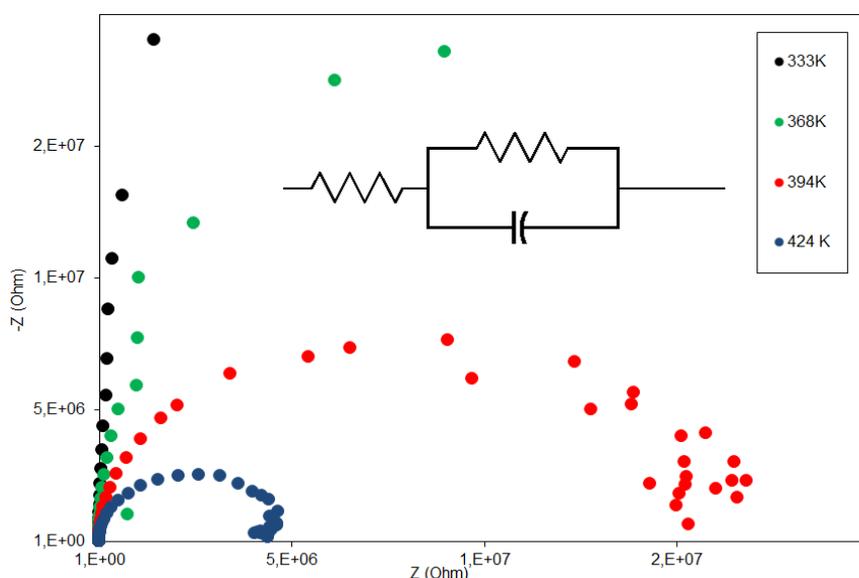


Figura 373. Representación de la parte imaginaria frente a la parte real del composite TPU-rGO2 de 0,50%_m; medido a diferentes temperaturas. Se representa el circuito equivalente de una resistencia, al que se ajusta su comportamiento.

Sin embargo, el composite con 1%_m de rGO2, presenta un segundo semicírculo cuando la temperatura es superior a 80°C; como muestra la Figura 374, que se puede ajustarse a un circuito con dos resistencias.

El efecto de la temperatura muestra un incremento exponencial en la conductividad eléctrica de los composites; lo que indica que es un proceso térmicamente activado, y que puede ajustarse a la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)}$$

Ecuación 41. Ecuación de Arrhenius

Teniendo en cuenta que k_B es la constante de Boltzman, se puede estimar la energía de activación (E_a) del mecanismo de conductividad de los composites, correspondiente a la pendiente de la representación gráfica de la conductividad frente al inverso de la temperatura (Figura 375 y Figura 376).

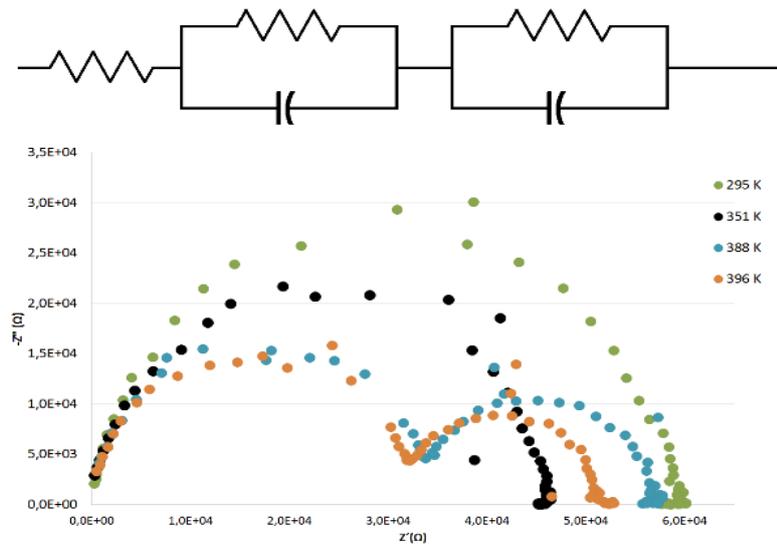


Figura 374. Representación de la parte imaginaria frente a la parte real del composite TPU-rGO2 de 1%*m*; medido a diferentes temperaturas. Se representa el circuito equivalente de dos resistencias, al que se ajusta su comportamiento a partir de 80°C.

Los valores observados de energía de activación varían según el porcentaje y el tipo de material gráfenico empleados. En todos los composites se observan diferentes comportamientos según la temperatura de medida; a temperaturas bajas, se obtiene un semicírculo (o), mientras que a partir de 50°C, el ajuste de los resultados experimentales muestra una pendiente de mayor magnitud. Además, el composite de 1% en peso de rGO2 muestra una tercera pendiente cuando se mide la conductividad en temperaturas superiores a 100°C (Figura 376). Estas variaciones en la pendiente pueden atribuirse a un reblandecimiento de los composites de TPU, que dejan una mayor libertad de movimiento de las cadenas poliméricas que permite que las partículas de rGO tengan un desplazamiento de manera más sencilla.

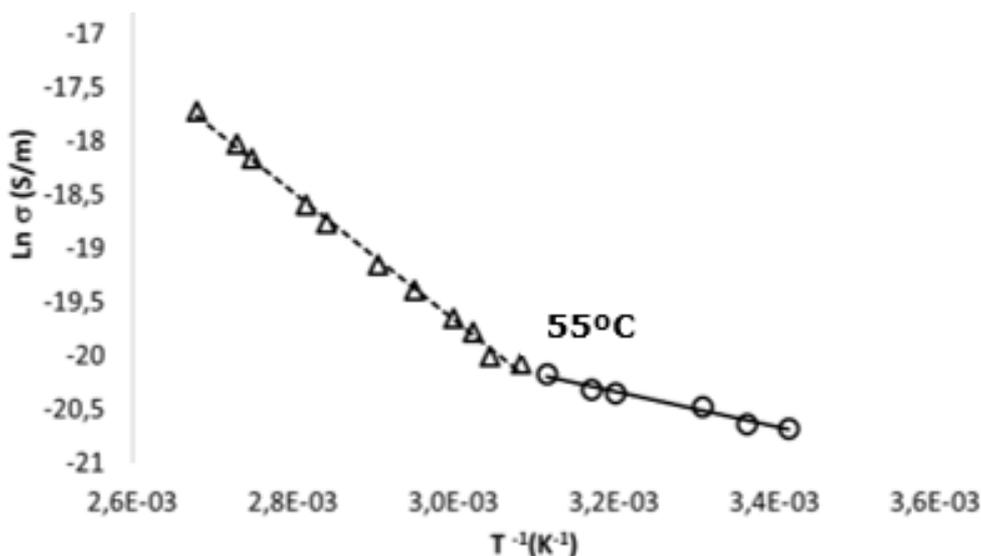


Figura 375. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica frente al inverso de la temperatura. Los círculos (o) representan el ajuste de los resultados experimentales a un solo semicírculo en el composite de TPU y 1% de rGO1; mientras que los triángulos (Δ) representan los valores obtenidos a altas frecuencias.

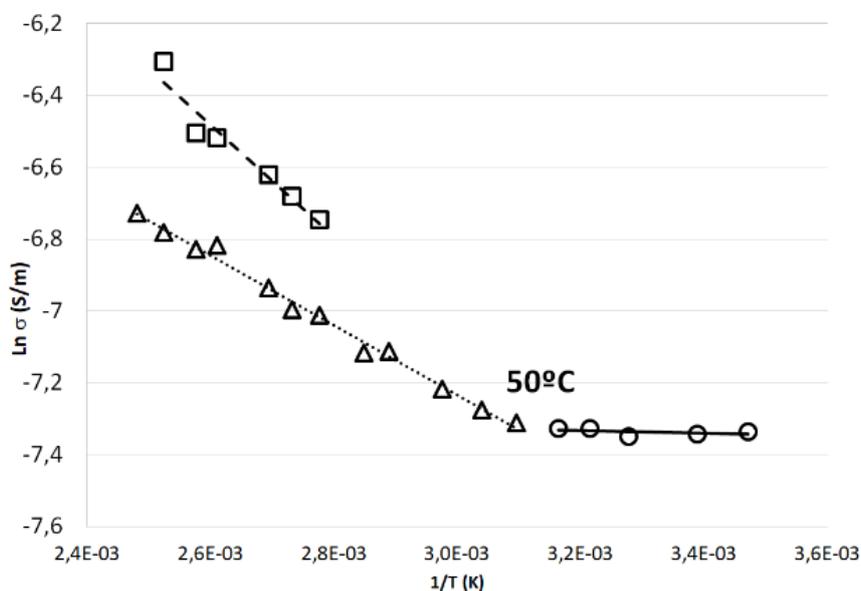


Figura 376. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica frente al inverso de la temperatura. Los círculos (o) representan el ajuste de los resultados experimentales a un solo semicírculo en el composite de TPU y 1% de rGO2; mientras que los triángulos (Δ) representan los valores obtenidos a altas frecuencias y los cuadrados (\square) a bajas frecuencias.

	%m	Ea (Low T)	Ea (Medium T)	Ea (High T)	T1 & T2 (°C)	σ_0
rGO1	0,25	0,12	-	1,2	56 °C	3,4E-08
	0,50	0,46	-	1,09	49 °C	3,9E-06
	0,75	0,28	-	1,02	49 °C	4,6E-07
	1	0,31	-	1,14	55 °C	4,8E-07
rGO2	0,25	0,1	0,75	1,48	40 °C 82 °C	6,4E-09
	0,50	0,21	0,73	1,4	45 °C 82 °C	1,2E-07
	0,75	0,33	1	3,81	53 °C 103 °C	2,5E-06
	1	0,01	0,17 & 0,27		50 °C	7,3E-04

Tabla 110. Valores obtenidos de energía de activación, y conductividad eléctrica del ajuste de los valores a la ecuación de Arrhenius y UPL.

La representación logarítmica de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia (entre 1MHz y 1Hz) obtenida en el estudio de impedancia permite observar diferentes comportamientos. En frecuencias bajas se observa una región plana (plateau) en la cual la conductividad es independiente de la frecuencia; y donde es posible calcular por extrapolación el valor de conductividad (σ_0). A frecuencias mayores, en la zona de dispersión; la aplicación de la ley de Jonscher o Ley Universal (conocida como Universal Power Law; UPL, por sus siglas en inglés; Ecuación 40) permite obtener valores para los parámetros, como recoge la Tabla 110.

El exponente n normalmente tiene valores entre 0 y 1, como reflejan varios estudios.³⁵⁴ Se considera que esto representa el grado de interacción entre la matriz polimérica y el material grafénico. En los composites analizados, el factor n o exponencial muestra una gran dependencia del tipo y porcentaje de carga empleado. Así, para todos los composites que se han preparado con rGO1 y los que tienen menos de 0,75%_m de rGO1, el factor n es superior a la unidad en todas las temperaturas a las que se han adquirido los datos. Esto supone una incongruencia según la UPL.^{355, 356} Este tipo de comportamientos se ha descrito en conductores tanto de tipo iónicos como electrónicos.^{345,346,347}

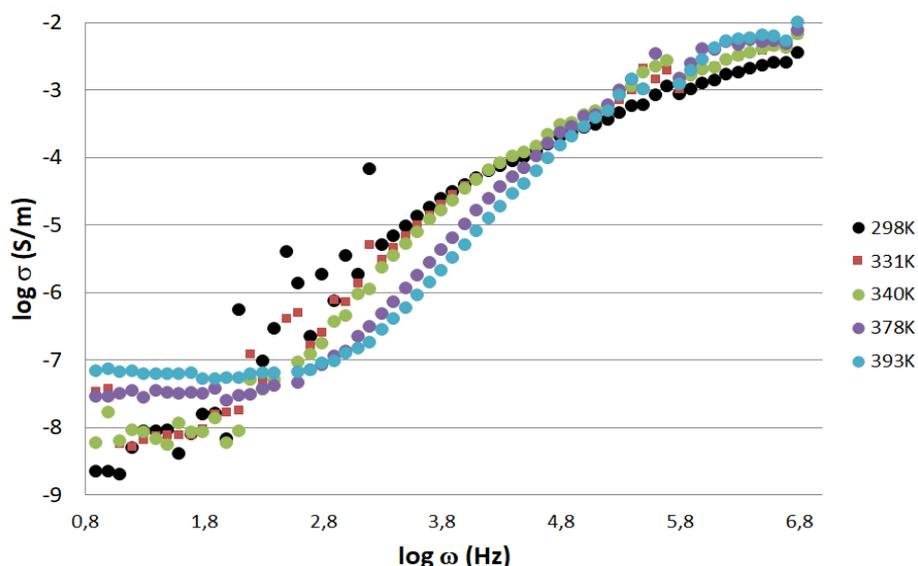


Figura 377. Representación gráfica log-log de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia a diferentes temperaturas del composite TPU con 1%*m* de rGO1.

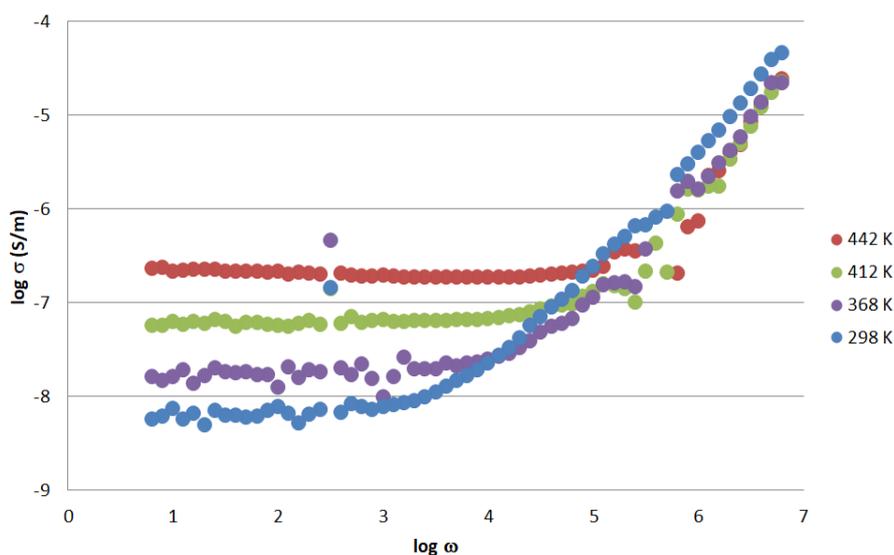


Figura 378. Representación gráfica logarítmica de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia a diferentes temperaturas del composite TPU con 0,50%*m* de rGO2.

A temperatura ambiente se ha observado una clara dependencia del factor n con la frecuencia, como se observa en la Figura 377 y Figura 378 . Teniendo en cuenta la ley de Jonscher, esto supone una incongruencia. A mayores porcentajes de carga en los composites, el factor n es menor que a bajos contenidos de rGO; pero continua por encima de 1.

Otros composites que contienen materiales carbonosos (CNTs) muestran valores entre 0,7 y 0,9 de factor n a temperatura ambiente.^{357,358,359,360} Los valores n calculados en los composites epoxi (capítulo 5.3) son menores a la unidad (excepto en dos medidas, en las que son muy cercanas a 1).

El efecto que la humedad relativa tiene sobre los composites se presenta en la Figura 379, donde se observa diferentes comportamientos.

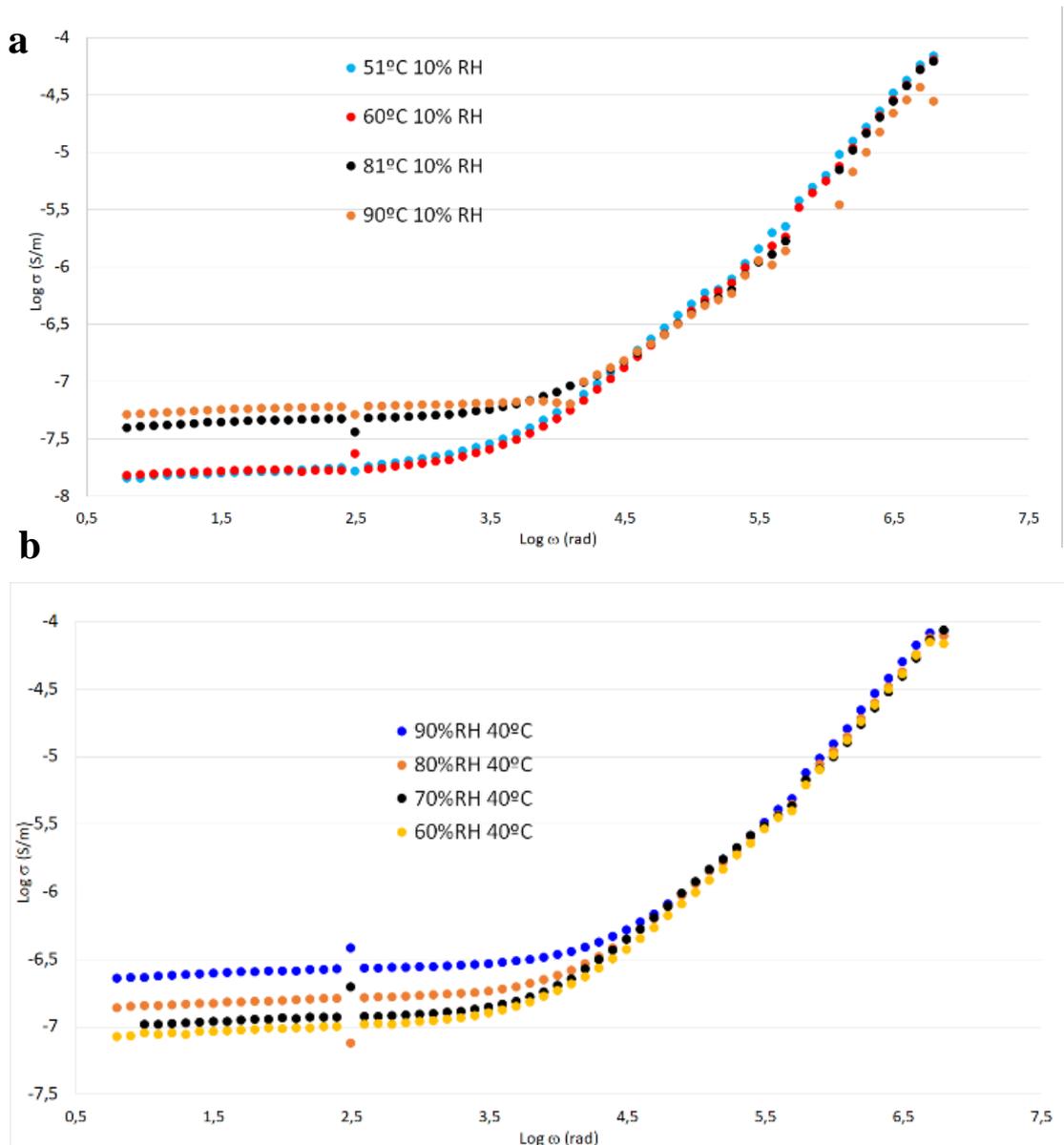


Figura 379. Dependencia de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia mostrada por el composite de 0,75% m de rGO2; a) al 10% de HR y a diferentes temperaturas y b) a 40°C y diferentes %HR.

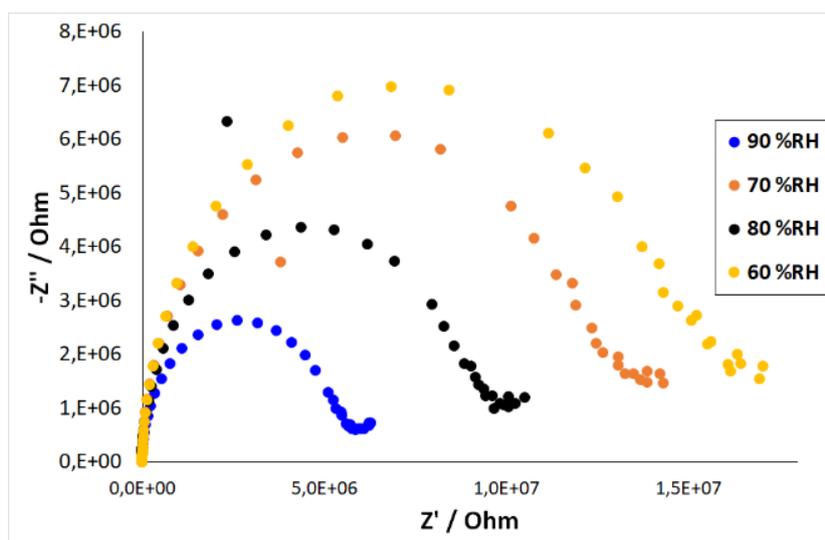


Figura 380. Diagrama de Nyquist de composites de TPU-rGO2 (0,75%_m) a 40°C y diferentes %HR.

Mauritz y Papathanassiou^{339,344} han publicado la falta de dependencia entre $(-\log A/n)$ y la composición del material, cambios estructurales o la temperatura. Para el composite rGO2/TPU a un porcentaje de carga del 0,5%_m y 0,75%_m hemos observado que la relación $-\log A/n$ es prácticamente independiente de la temperatura, sin embargo, al 1%_m de rGO2 se observa una evolución lineal del mismo con la temperatura (Figura 381).

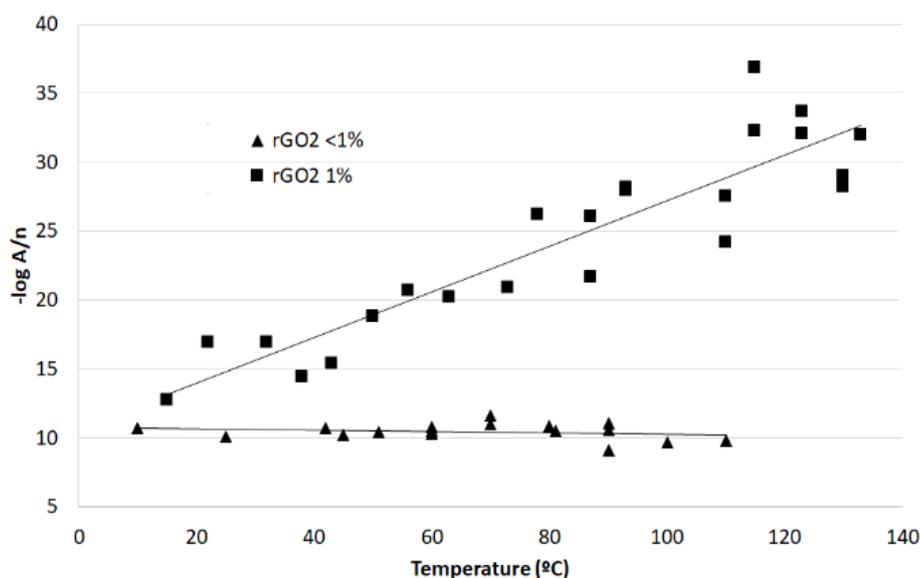


Figura 381. Representación gráfica de $-\log A/n$ frente a la temperatura de medida para los composites de TPU con rGO2 al 1% (□) y a menores porcentajes (0,5 y 0,75%_m) (Δ).

La Figura 382 muestra la evolución de $-\log A$ vs n . Como puede observarse, $\log A$ es proporcional a la evolución de n en función de la temperatura o la humedad relativa, en el caso del composite al 0,75% de rGO2 (Figura 382a). En la Figura 382b se muestra la evolución de $-\log A$ vs n para el composite 1% rGO2. En este composite, como se mostraba en la Figura 374, existe un segundo dominio temporal en el diagrama de Nyquist. La evolución de $-\log A$ vs n es lineal en ambos casos, y solo se observan una pequeña desviación en la evolución de los mismos del segundo semicírculo frente al primero.

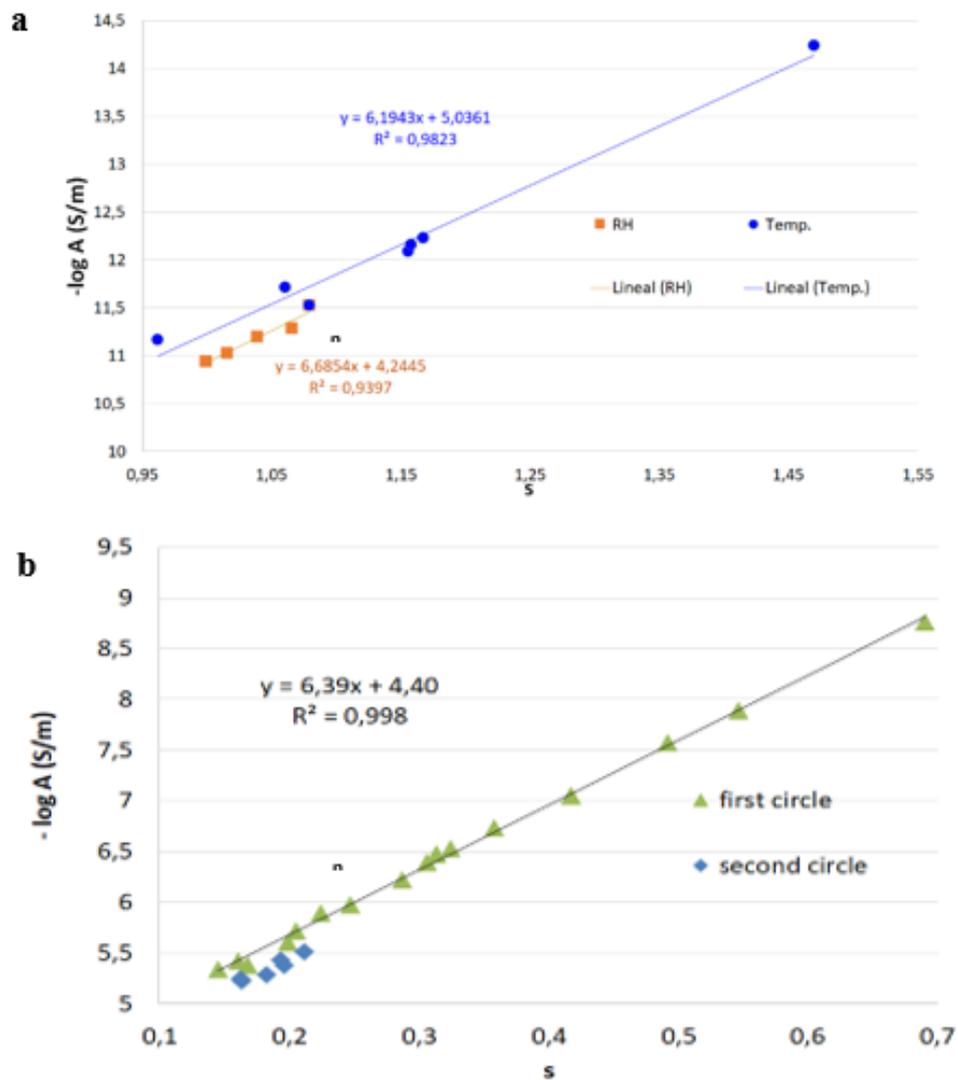


Figura 382. Representación gráfica de $(-\log A)$ vs n para el composite de TPU-0,75% rGO2 (a), siendo los círculos valores correspondiente a la variación de temperatura y los cuadrados naranja a la variación de humedad; y b) variación del composite 1% rGO2 a varias temperaturas (ajuste del primer dominio en verde y segundo dominio en azul).

Es importante remarcar que para todos los datos experimentales para los composites basados en rGO2 se observa una evolución lineal de $-\log A$ vs n a diferente RH, temperatura y porcentaje de carga ($R^2 = 0,9984$ para todos los datos experimentales) (Figura 383), sin embargo, si que existe una influencia en función del tipo de rGO empleado.

Un comportamiento similar ha sido observado para sistemas CNTs/epoxi³³⁵ o en los sistemas GRM/epoxi del Capítulo 5 de esta memoria (ver Figura 384).

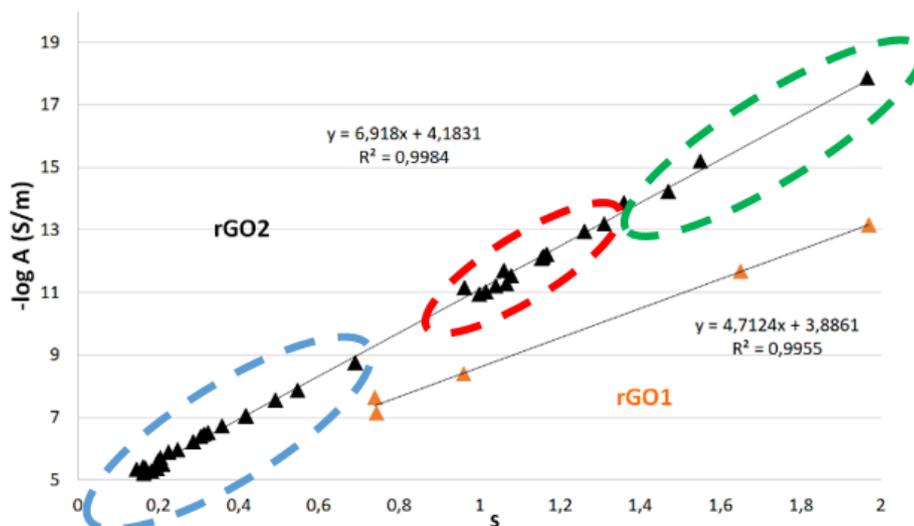


Figura 383. Representación de $(-\log A)$ frente al coeficiente n calculado de experimentos a diferentes temperaturas y humedades. Los triángulos negros corresponden a composites de rGO2. La zona marcada en azul corresponde al 1%_m; rojo 0,75%_m y verde 0,5%_m; mientras que los triángulos naranjas corresponden a composites de TRU con rGO1.

La Figura 384 muestra la evolución de $-\log A$ vs n para otros composites de grafeno sobre diferentes matrices^{357,358} y para los observados en el capítulo 5 de esta memoria.

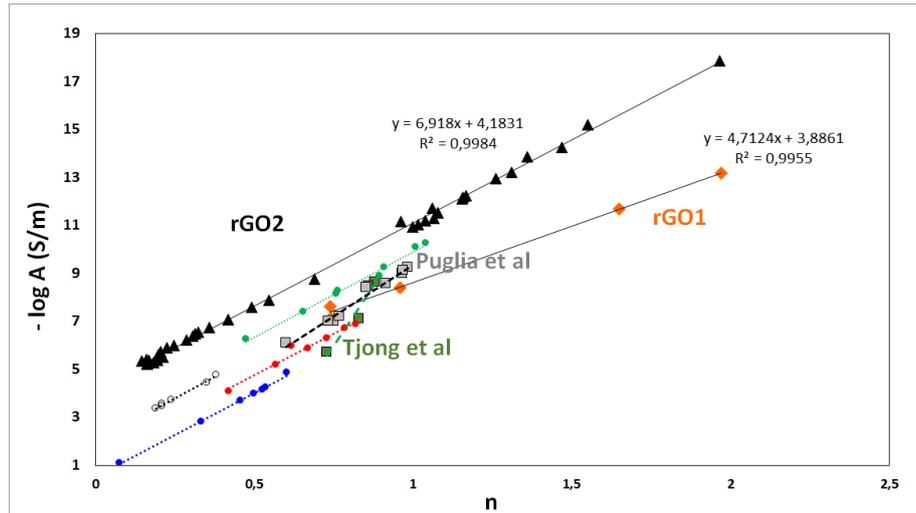


Figura 384. Representación de $-(\log A)$ vs n para diferentes composites basados en GRM. Triangulos negros rGO2/TPU; diamantes naranjas rGO1/TPU. Círculos rojos, verdes, blancos y azules: epoxi-G2 (Capítulo 5). Cuadrados verdes provenientes de resultados Tjong³⁵⁷ y cuadrados grises de resultados de Puglia.³⁵⁸

El estudio del mecanismo de transporte en los composites se ha realizado mediante la ecuación de Mott (Ecuación 4)³⁶⁰, teniendo en cuenta que el exponente n determina la dimensionalidad del sistema (d), mediante la Ecuación 5. Puede tomar los valores de $1/4$, $1/3$ o $1/2$; según sea 3D-Mott-VHR, 2D-Mott-VHR o 2D Efros-Shklovskii VRH, respectivamente.

En el rango de temperaturas estudiado, no se observa un comportamiento inequívoco, mostrando un ajuste aceptable a diferentes modelos; con una mayor correlación de los valores experimentales cuando n es igual a $1/4$.

Estos resultados están de acuerdo con otros publicados con cargas carbonosas como CNTs¹⁸⁸ y grafito.^{189,361} Sin embargo, en el caso de materiales amorfos sobre los que se depositan materiales grafénicos, se han observados comportamientos 2D.^{362,363}

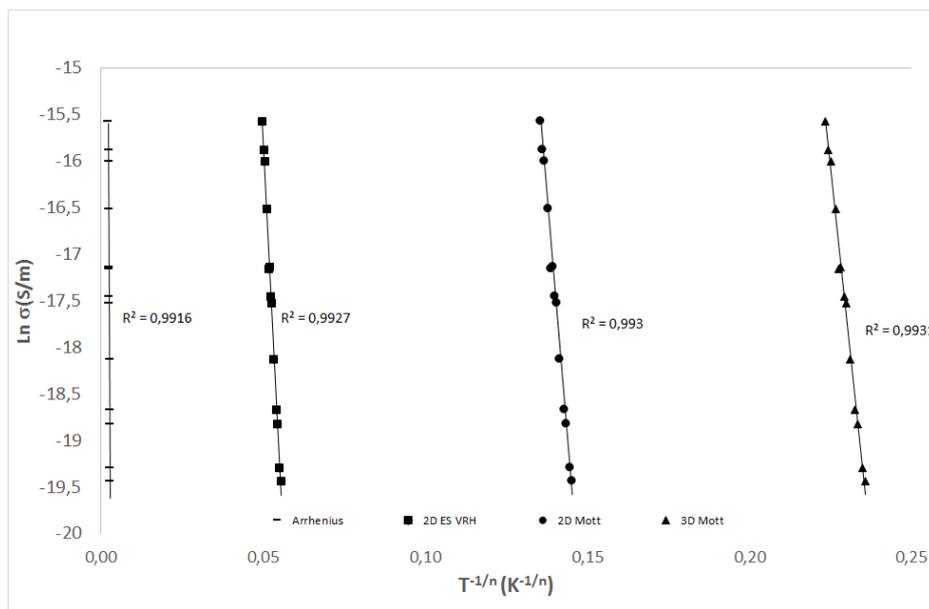


Figura 385. Ajuste a diferentes modelos para los composites TPU-0,25%_m de rGO1. Modelo Arrhenius (-), (□) para un sistema monodimensional, (o), bidimensional y (Δ) tridimensional.

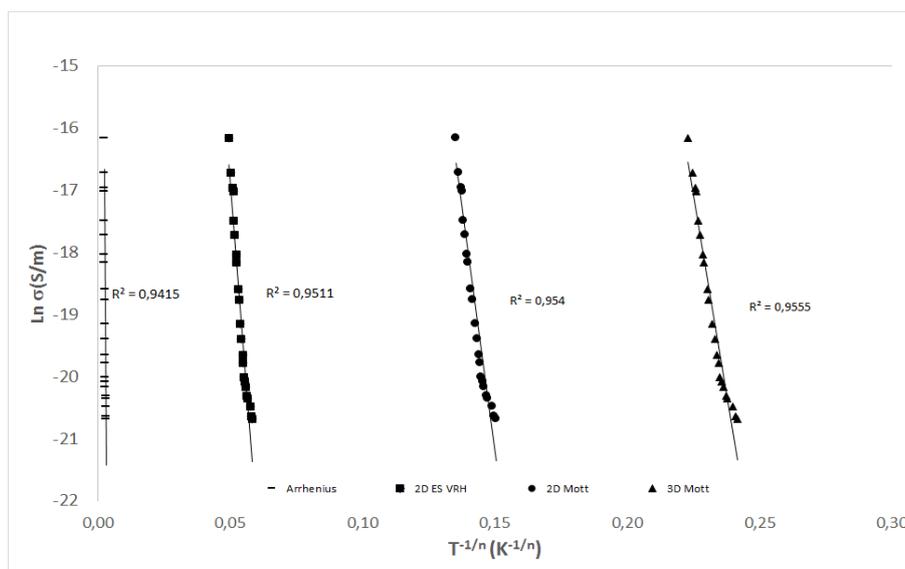


Figura 386. Ajuste a diferentes modelos para los composites TPU-1%_m de rGO1. Modelo Arrhenius (-), (□) para un sistema monodimensional, (o), bidimensional y (Δ) tridimensional.

El tiempo de relajación ha sido calculado en la representación de los diagramas de la parte compleja de la impedancia (Z'') frente a la frecuencia; observando variaciones según la temperatura de medida. Estas variaciones presentan un decaimiento exponencial cuyo comportamiento sigue la ecuación de Arrhenius (Ecuación 41). En resumen, el tiempo de relajación

disminuye cuando aumenta el contenido de rGO en la matriz; como muestra la Figura 387. Estos comportamientos también se han observado en composites con MWCNTs.^{363, 364, 365}

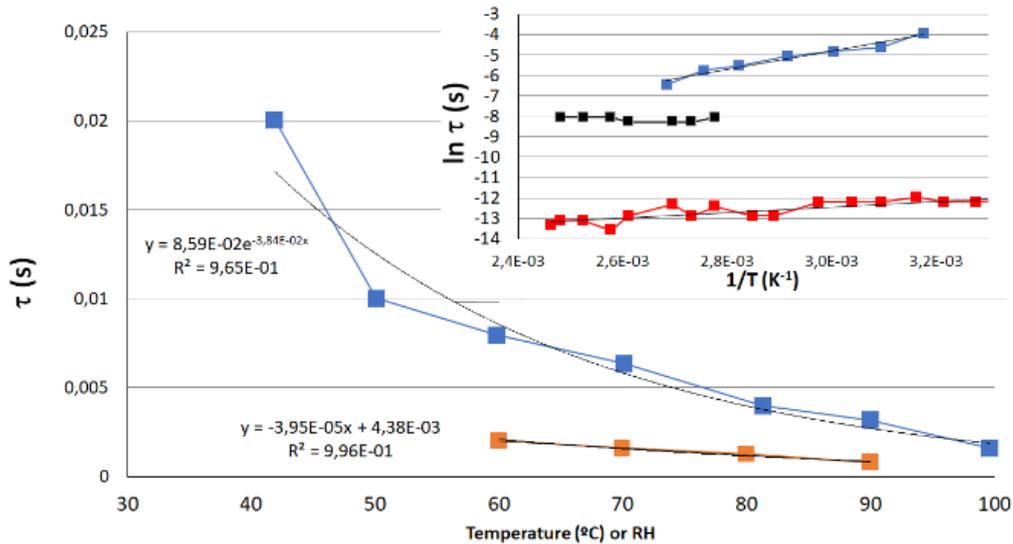


Figura 387. Representación del tiempo de relajación (τ) en función de la temperatura (línea azul) y humedad (línea naranja) del composite con 0,75%_m de rGO2. En el interior se representa el $\ln \tau$ frente al inverso de la temperatura para el composite con 0,75%_m de rGO2 (azul) y 1%_m de rGO2 (rojo la primera componente y negra la segunda).

La diferencia en la energía de activación (E_a) del tiempo de relajación es indicativa de que existe una influencia de la temperatura en los composites que contienen un menor contenido de rGO. Esto indica que existe un movimiento electrónico más rápido en el composite con 1%_m de carga.

% _m rGO2	E_a (eV)
0,75	0,39
1	0,11

Tabla 111. Energía de activación de composites TPU-rGO2.

6.5. Conclusiones sobre composites TPU-rGO

La influencia de la humedad y la temperatura en la conductividad eléctrica de los composites TPU con rGO ha sido estudiada.

Por una parte, se ha observado la dependencia de las características del rGO en la conductividad de eléctrica de los composites; lo que además influencia su respuesta a los cambios de temperatura y humedad. Por otra parte, se

ha observado que a elevados porcentajes de carga, la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura o la humedad es muy baja.

El mecanismo de transporte en estos composites no puede ser determinado a ciencia cierta, pero se puede decir que el mejor ajuste obtenido es para γ igual a $\frac{1}{4}$; lo cual estaría de acuerdo con un mecanismo 3D-VRH; similar al observado en composites poliméricos de otros GRMs y CNTs.

De acuerdo a la UPL, se han obtenido valores de n entre 0,1 y 2; según el rGO y el porcentaje de carga; y las condiciones de temperatura y humedad. Además, se ha determinado que la representación de $-\log A$ frente a n sigue una tendencia lineal incluso cuando las citadas condiciones de T^a y RH varían. Sin embargo, el comportamiento difiere entre los diferentes materiales grafénicos.

Capítulo 7.

Conclusiones

MATERIALES GRAFÉNICOS

Se han estudiado y caracterizado diferentes materiales grafénicos preparados mediante tres métodos de producción: OER, Ox-GIC y LPE.

Los óxidos de grafeno presentan un bajo espesor y elevado tamaño lateral, con tendencia a la autoaglomeración o agregación cuando se encuentran en estado sólido.

Los procesos de reducción (químicos y térmicos) que se aplican a los GO reducen el contenido en oxígeno hasta porcentajes de $\sim 1,5\%$; lo que supone una relación de $C_{66}O$. El espesor de ambos se mantiene bajo (menos de 1 nm según las imágenes de TEM) y aproximadamente 2 nm cuando se calcula mediante BET. El contenido en defectos es elevado pero están en Stage 1 y se ha observado que el porcentaje de Csp^2 supera el 80%.

G3 se ha obtenido mediante funcionalización de un material de etapa intermedia de reducción. El espesor de G3 según las imágenes de SEM ($\sim 2-3$ nm) es mayor que el observado para G1; lo que está de acuerdo con el resultado de A_{BET} . La funcionalización con aminosilano ha mejorado la compatibilidad con la matriz polimérica.

G4 es un producto obtenido por intercalación de grafito; su tamaño lateral primario es muy elevado ($D_{50} > 100\mu m$) presentando un contenido de defectos medio, con muy poca cantidad de carbonos con hibridación sp^3 .

G5 y G6 son materiales obtenidos por LPE, con tamaño lateral significativamente menor ($1\mu m$ y $200nm$, respectivamente).

En los composites de PA6 de alta concentración se ha observado una mayor tasa de agregados en las láminas de GRM en comparación con las formulaciones obtenidas mediante una segunda fase de mezclado mediante un proceso de extrusión. Esto indica que el proceso de obtención mediante estas dos etapas ayuda a favorecer la homogeneidad de la carga.

La estructura cristalina se ve modificada por la presencia de GRMs; creciendo el pico $\alpha(002)(202)$ y bajando la componente $\gamma(001)$; evidenciando un cambio de la fase cristalina predominante.

Los GRM tienen muestran un efecto lubricante, ya que el MFI de la mayoría de los composites preparados presenta un incremento con respecto al valor de la PA6 virgen. Notándose también que cuando el contenido de GRM aumenta, el MFI disminuye, respecto del polímero virgen; exceptuando el caso del GO1; que se mantiene aproximadamente constante.

En los resultados del ensayo de resistencia a flexión; los composites de PA6 con G3 y G4, disminuyen los valores de módulo elástico; mientras que los composites con GO1, G5 y G6 logran aumentos muy importantes en varias de las formulaciones. En cuanto a los valores de elongación máximas cargas superiores al 1% provocan una disminución de dicha propiedad en el punto de rotura. Las formulaciones de GRMs de menor tamaño (G6) son las que menor disminución provocan en los valores de elongación.

Entre los resultados del ensayo de tracción hay que destacar el incremento de módulo ($\sim 50\%$) en el caso del composite con un 15% de G5 y del $\sim 40\%$ en el composite de PA6 con un $0,50\%_m$ de G3; siendo la de elongación significativamente menor en el caso de G3 (20% de pérdida frente a 80% en el caso de los composites de G5).

Los resultados de resistencia a la llama muestran que concentraciones bajas de G3, G5 y G6 logran clasificar con la máxima categoría (V0); mientras que cuando se emplean porcentajes elevados, el comportamiento es peor.

Los composites de PA6 que presentan un valor de MFI más alto tienen mejor comportamiento a la llama; pudiendo relacionarse con que la capacidad para fluir en estado fundido ayude a retirar de la llama las moléculas de menor peso molecular.

La conductividad eléctrica de los composites de PA6 se ve influenciada por el tipo de GRM empleado. Los composites de PA6 obtenidos mediante compresión logran valores de 1 S/m cuando se emplea $\sim 6\%_m$ de rGO. Sin embargo, es necesario más de un $15\%_m$ de G4. En el caso del material G5 requiere un 10% para lograr el umbral de percolación, mientras que un contenido del $50\%_m$ de G6 consigue una conductividad eléctrica del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ S/m. Estas diferencias se deben a las características de los materiales grafénicos empleados.

La conductividad térmica de composites de PA6 con un 20%_m de G4 tiene un valor de 1,75 W/mK, mostrando un 550% de TCE; mientras que composites de PA6 y G6 con un 50% en peso, el TCE es del 63%. Este hecho pone de manifiesto la importancia de factores como el tamaño lateral o el contenido en defectos de los GRM cuando se busca elevada conductividad térmica.

La conductividad eléctrica de los composites de matriz epoxi está muy influenciada por el tamaño lateral y la relación de aspecto de los GRM. Es necesario un 1%_m de los rGO para lograr valores de 1 S/m. En el caso de materiales obtenidos por LPE (G5 y G6), han mostrado mayores umbrales de percolación, debido a su tamaño lateral.

Las condiciones de dispersión de las nanopartículas de rGO en la matriz resultan de gran importancia para lograr que la conductividad eléctrica sea elevada. La variación en la cizalla produce variaciones de más de cinco órdenes de magnitud en el valor de conductividad de una misma formulación. Al incrementar la fuerza de cizalla aplicada, la tasa de aglomerados va disminuyendo; permitiendo disminuir la distancia entre partículas y crear caminos de conducción. Esto va acompañado aumentos en los valores de la viscosidad; que favorecen la formación y dan estabilidad a la red de partículas.

La dispersión del rGO G2 preparada a mayor cizalla incrementa los valores de permitividad en comparación con el resto de las dispersiones; lo que puede relacionarse con la mayor cantidad de interfase (polímero-láminas de grafeno); estando en consonancia con la mayor tasa de ruptura de aglomerados y mejor dispersión observada en las imágenes de microscopía y la mayor incremento de viscosidad.

La dispersión de los GRMs en la resina epoxi bajo diferentes condiciones de procesado da lugar a cambios en el comportamiento reológico de la mezcla; desviándose del comportamiento newtoniano y presentando un comportamiento pseudoplástico. Este efecto depende del contenido de material grafénico y también de las condiciones de dispersión.

Es necesario trabajar en condiciones de elevada cizalla para conseguir la desaglomeración de las láminas de los materiales grafénicos de elevado tamaño lateral. Un tiempo de agitación medio (20 minutos) ha ofrecido

mejores resultados en las propiedades eléctricas que un tiempo corto (5 minutos) y que tiempos de una hora.

Además de las condiciones de dispersión; las condiciones de polimerización han demostrado tener una importante influencia en la conductividad eléctrica de los composites, debido a una segregación de los GRM durante la polimerización.

Los composites de epoxi de G4 presentan elevada conductividad térmica y eléctrica, siendo el material más adecuado cuando se buscan ambas propiedades.

También se ha observado en los composites de TPU la dependencia de las características del rGO en la conductividad de eléctrica; que además se ve influenciada por cambios de temperatura y humedad. Cuando el porcentajes de carga de rGO es elevado, la dependencia de la conductividad de los composites respecto de la temperatura o la humedad es muy baja.

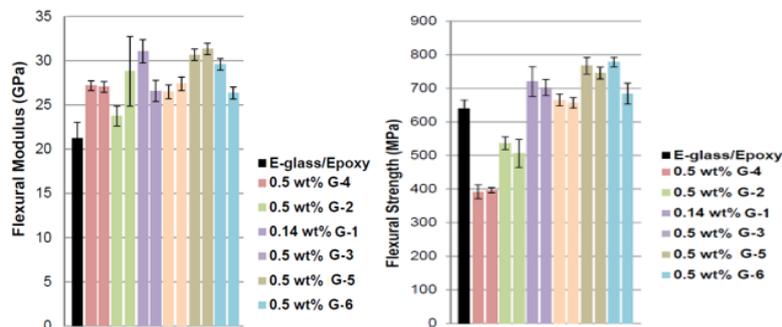
Se han obtenido valores de n tras el ajuste a la UPL de entre 0,1 y 2; lo que hace que no estén de acuerdo con dicha ley; según el rGO y el porcentaje de carga; y las condiciones de temperatura y humedad. La representación de $-\log A$ frente a n sigue una tendencia lineal incluso cuando las citadas condiciones de T^a y RH varían. Sin embargo, el comportamiento difiere entre los diferentes materiales grafénicos.

Anexo I

Estos resultados han sido realizados por NETCOMPOSITES Ltd.

Composites de Epoxi-Fibra de vidrio E

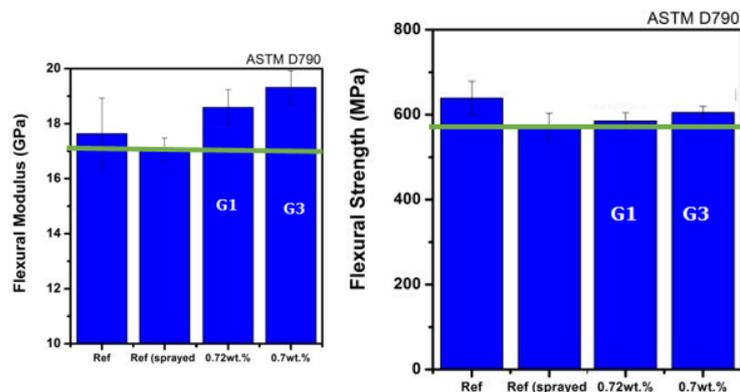
En todos los composites de fibra de vidrio aumenta el modulo de flexión, en alguno de los composites hasta casi un 50%. La resistencia máxima disminuye para los composites que emplean los GRM de mayor tamaño lateral (G2 y G4) y presenta un ligero aumento para todos los demás.



Anexo 1. Valores de módulo elástico y resistencia máxima a flexión de composites de epoxi con fibra de vidrio y GRMs.

Composites Epoxi-Fibra de Carbono

Se observa un ligero aumento del modulo de Flexion de los composites de fibra de carbono y la resistencia máxima se mantiene constante. Sin embargo el la resistencia a la fractura interlaminar (ILSS) se ve perjudicada, probablemente debido al metodo de producción del composite.



Anexo 2. Valores de módulo elástico y resistencia máxima a flexión de composites de epoxi con fibra de carbono y GRMs.

Listado de abreviaturas

AFM: Microscopio de Fuerza Atómica

BET: Brunauer-Emmett-Teller (adsorción de gas de)

CB: Negro de humo/Carbon black

CF: Fibra de carbono/Carbon fiber

CNTs: Nanotubos de carbono/Carbon nanotubes

CO: Móxido de carbono

CVD: Deposición química de vapor

DMA: Dimetilacetamida

DMEU: Dimetilol etilenurea

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetildulfóxido

DRX: Difracción de Rayos X

FT-IR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

GF: Fibra de vidrio /Glass fiber

GICs: Compuesto de Intercalación de Grafito/Graphite Intercalated Compounds

GRM: Materiales grafénicos/Graphene Related Materiales

GO: Óxido de grafeno

HOPG: Grafito pirolítico de alta orientación/Highly oriented pirolitic graphite

LPE: Exfoliación en fase líquida/Liquid Phase Exfoliation

PA6: Poliamida 6

PA6,6: Poliamida 6,6

PA12: Poliamida 12

PB: polibutileno

PE: Polietileno

PEEK: polieteretercetona (PEEK)

PPS: sulfuro de polifenileno (PPS)

PET: politereftalato de etileno

PMMA: polimetilmetacrilato

PP: polipropileno

PS: poliestireno

PTFE: politetrafluoretileno o teflón

PVC: policloruro de vinilo

MDH: Hidróxido de magnesio /Magnisum Dihydroxide

MFI: Índice de fluidez/Melt Flow Index

MMT y o-MMT: Montmorilonita y Montmorilonita funcionalizada con grupos orgánicos

MWCNTs: Nanotubos de carbono de pared múltiple/Multi-Wall Carbon Nanotubes

OER: Oxidación-Exfoliación-Reducción (métodos)

POSS: Polisilesquilsiloxano

PSA: Análisis del tamaño de partícula/Particle Size Analyser

PVP: Polivinilpirrolidona

rGO: Óxido de grafeno reducido (Reduced Graphene Oxide)

SC: Colato de sodio

SDS: Dodecilsulfato de sodio

SDBS: Dodecilbencenosulfonato de sodio

SEM: Microscopía electrónica de barrido/Scanning Electron Microscopy

SiC: Carburo de silicio

SWCNTs: Nanotubos de carbono de pared simple/Single-Wall Carbon Nanotubes

TEM: Microscopio electrónico de transmisión

TGA: Análisis Termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TPU: Termopoliuretano

TRGO: Óxido de grafeno reducido térmicamente/Termally Reduced Graphene Oxide

US: Ultrasonidos

XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Listado de figuras

Figura 1. Representación del átomo de carbono 12 y sus posibles hibridaciones.....	25
Figura 2. Representación propuesta por Kekulé sobre la estructura del benceno.	26
Figura 3. Esquema sobre las estructuras carbonosas fullereno, nanotubos y grafeno.	27
Figura 4. Representación de grafeno.	28
Figura 5. Estadística hasta el año 2014, donde se observa el crecimiento del número de publicaciones.	29
Figura 6. Representación de algunas de las aplicaciones dentro de cada campo de trabajo.	29
Figura 7. Depósito instalado en planta química en cuya preparación se emplean materiales grafénicos.	30
Figura 8. Representación gráfica de las bandas de conducción y valencia para materiales de diferente naturaleza.	31
Figura 9. Movilidad electrónica en función de la densidad de portadores de carga a diferentes temperaturas y comparación con el transporte balístico de grafeno suspendido.....	32
Figura 10. Representación de la conductividad térmica teórica (línea negra) y resultados experimentales (línea roja discontinua) a diferentes temperaturas para dos láminas de diferentes tamaños laterales (L).	33
Figura 11. Conductividad térmica (experimental y teórica) de láminas de grafeno suspendidas con diferente número de capas (n).....	34
Figura 12. C) Disposición para la medida de propiedades mecánicas de la lámina de grafeno suspendida (nanoindentación) y D) imagen AFM de la fractura.	35
Figura 13. Valores de resistencia a la tracción de materiales grafénicos con diferente número de láminas.....	36
Figura 14. Tipos de bordes resultantes de un hipotético corte de las láminas de grafeno; a) tipo zigzag c) tipo silla.	38
Figura 15. Adición de grupos nitrofenilo a la superficie de grafeno fewlayers epitaxial mediante.	38

Figura 16. Esquema propuesto para la clasificación de materiales de acuerdo a las tres propiedades citadas (tamaño lateral, espesor y contenido en oxígeno). En los bordes se representan los materiales tipo.....	41
Figura 17. Métodos de preparación de materiales grafénicos relacionados con las ventajas e inconvenientes y sus potenciales aplicaciones.	42
Figura 18. Representación de las formas alotrópicas del grafito.	44
Figura 19. Métodos de obtención de grafeno partiendo de CNTs. a) mediante tratamiento en medio oxidante; etching selectivo en plasma de argón; por inserción de metales alcalinos entre los cilindros concéntricos de los nanotubos; empleo de nanopartículas catalíticas que “cortan” longitudinalmente los nanotubos y b) apertura mediante la aplicación de corriente eléctrica.	45
Figura 20. Esquema del proceso de molienda con hielo seco y la funcionalización de los bordes (enlaces tipo carboxi).	48
Figura 21. Esquema de preparación y caracterización de grafeno obtenido mediante molienda con bolas en presencia de urea. Todas las micrografías corresponden al producto final, excepto la a, que es el grafito de partida. .	48
Figura 22. Descripción mediante esquemas de procesos de exfoliación en medio líquido mediante intercalación de iones (A y B) o aplicación de ultrasonidos (C).....	50
Figura 23. Esquema del rotor y del proceso de agitación.....	51
Figura 24. Concentración de grafeno medida mediante absorción UV-VIS de suspensiones acuosas con varios surfactantes (al 0.5% y 1% en peso). ...	52
Figura 25. a) dispersiones de grafeno en varios medios; b) concentración de grafeno en cada medio, y c) efecto Tyndall de una dilución de grafeno en DMSO al ser atravesada por un haz de láser.	53
Figura 26. Difractograma de rayos X de tres GO preparados por los métodos de Hummers, Staudenmaier y Hofmann, en comparación con el grafito de partida.	55
Figura 27. Reacción de permanganato de potasio con ácido sulfúrico para obtener óxido de manganeso (VII).....	55
Figura 28. Esquema del proceso de oxidación del grafito y su exfoliación para dar óxido de grafeno.	56

Figura 29. Representación de varios modelos propuestos para el GO; mostrando en el recuadro negro la más aceptada en la actualidad y en el rojo las interacciones con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno..	57
Figura 30. Gráfico que representa la conductividad eléctrica medida en las láminas de rGO sometidas a diferentes temperaturas.	59
Figura 31. Representación del óxido de grafeno reducido, donde se observan regiones aromáticas (de enlaces sp^2) y regiones oxidadas, de enlaces sp^3 (de diferentes tipos) o vacantes.	59
Figura 32. Representación esquemática de mecanismos de reducción térmica de GO.	60
Figura 33. Comparativa de conductividad eléctrica medida en función de la fracción volumétrica de los tres materiales en estado sólido (polvo): grafito, GO y GO reducido con hidracina. Se presenta el mecanismo propuesto para la reacción entre los grupos epoxi y la hidracina.	61
Figura 34. Resultados de composición y resistencia de las láminas de rGO logrados con borohidruro de sodio e hidracina.	62
Figura 35. Tabla comparativa de la eficiencia de los agentes reductores probados.	62
Figura 36. Representación esquemática de tres tipos de GICs, en Stage 1 una capa de grafito (gris) se alterna con una de agente intercalante (azul), mientras que en Stage 2 y 3, se encuentra una capa de intercalante por cada dos (o tres) de grafito.	64
Figura 37. Esquema del proceso de intercalación de agentes en la estructura gráfitica.....	65
Figura 38. Representación esquemática de la preparación de material gráfénico mediante oxidación e intercalación de hidróxido de tetrabutilamonio.	67
Figura 39. a) Representación esquemática del dispositivo para la exfoliación electroquímica; b) mecanismos de oxidación, intercalación y exfoliación; c) mecanismos de reducción, intercalación y exfoliación y d) ejemplo del proceso que ocurre cuando se emplea H_2O_2 en medio básico.....	68
Figura 40. Esquema de funcionalización de GO con dos silanos y su estabilidad en agua y acetona.	71

Figura 41. Comportamiento mecánico de composites de resina epoxi con GO funcionalizado con silano a varios porcentajes de carga: a) Módulo de Young, b) Resistencia máxima a tracción.	71
Figura 42. Funcionalización de óxido de grafeno con polivinilalcohol mediante esterificación.....	72
Figura 43. Mecanismo de funcionalización selectiva de los bordes mediado por radicales libres.	73
Figura 44. Funcionalización de grafeno con NPs metálicas mediante vía húmeda y resultados que muestran su efecto sinérgico.	73
Figura 45. Esquema de los mecanismos para el crecimiento de grafeno mediante CVD.	75
Figura 46. Esquema de transferencia del grafeno a otro sustrato.	75
Figura 47. Crecimiento según condiciones de flujo de H ₂ . Se esquematiza las fases de nucleación, crecimiento, coalescencia y formación del film.	76
Figura 48. a) Esquema de la producción en continuo de grafeno y b) lámina de cobre y reactor y c) proceso de transferencia del grafeno a un sustrato polimérico (PET).	76
Figura 49. Esquema de un procedimiento para el crecimiento de grafeno sobre SiC y espectros Raman de los materiales obtenidos en cada cara.....	78
Figura 50. Esquema de superestructura de grafeno crecido sobre SiC (izquierda) e imagen obtenida mediante microscopía de barrido túnel (STM).	78
Figura 51. Representación gráfica de las estructuras (amorfas y cristalinas) de las cadenas poliméricas en termoplásticos.	80
Figura 52. Umbrales de percolación eléctrica de composites, expresados en % volumen, de diferentes matrices preparados por las tres técnicas desarrolladas.	83
Figura 53. Ventajas y desventajas de los tres métodos de preparación de composites para el procesado de grafeno.....	84
Figura 54. Rangos de resistencia eléctrica para la clasificación de materiales como aislante, antiestático y conductor eléctrico.....	85
Figura 55. Representación de un suelo técnico y su mecanismo para disipar la carga electrostática.	85

Figura 56. Esquema de los dos tipos de resistencias que se encuentran dentro de un composite; dentro de la propia lámina debido a defectos estructurales (zonas rojas), y entre dos láminas (zona rica en matriz).....86

Figura 57. Modelos teóricos para el cálculo de conductividad eléctrica de composites conductores.88

Figura 58. Conductividad eléctrica de composites según la red formada por las partículas de carga y su morfología. El punto 1 es anterior a la percolación, 2 en el límite de percolación y 3, superado.88

Figura 59. Representación logarítmica de la conductividad eléctrica de MWCNTs frente al porcentaje en peso según tres procedimientos de dispersión a baja (50 rpm), media (500 rpm) y alta (2000rpms).91

Figura 60. Izquierda, representación logarítmica de la conductividad específica de los composites epoxi en función del porcentaje en peso de los CNTs; derecha, curvas de percolación de composites epoxi con CNTs alineados (puntos), distribuidos al azar (triángulos) y negro de humo (cuadrado).....92

Figura 61. Viscosidad en función de la fracción volumétrica según la forma de las partículas dispersas.....93

Figura 62. Medida de la viscosidad y conductividad eléctrica de dispersiones epoxi en función del porcentaje de MWCNTs, previo a su polimerización. ..93

Figura 63. Curvas de percolación de composites en capa fina de resina epoxi con nanoplatelets de grafito dispersados directamente en la matriz (GNP) o en cloroformo (chGNP), para los que se determina un umbral de percolación de 0,05% en volumen.94

Figura 64. Conductividad eléctrica de composites de SBR frente a la fracción de carga de negro de humo (a) y CNTs (b).95

Figura 65. Micrografías de TEM de CB (a) y CNTs (b).95

Figura 66. Diagramas propuestos para la conducción en función de la morfología de las cargas: a) CNTs; b) CB y c) mezcla de ambos.95

Figura 67. Representación gráfica de resultados experimentales publicados en diversos trabajos de investigación en comparación con las predicciones de los modelos paralelo y en serie.....99

Figura 68. Representación de los modelos teóricos considerando los valores de conductividad térmica y densidad de grafito y grafeno.99

Figura 69. Incrementos de la conductividad térmica de composites de polidimetilsiloxano (PDMS) y poliuretano (PU) basados en nanopartículas de plata y cobre, comparados con CNTs y grafeno.....	100
Figura 70. Gráficas que representan los resultados de conductividad térmica en plano (a) y a través del espesor (b) de composites de PC con materiales grafénicos a diferentes porcentajes de carga. En la parte a) se presentan los resultados experimentales (puntos) comparados con los valores estimados (líneas).	101
Figura 71. Micrografías de SEM de composites epoxi que contienen GNPs y CNTs, mostrando “los puentes” que se establecen entre ambos, y que se traducen en mejoras en la conductividad térmica.	102
Figura 72. Comparación entre las predicciones teóricas sobre la conductividad térmica y los valores experimentales obtenidos.	103
Figura 73. a) Esquema de la disipación de calor en componentes electrónicos empleando los denominados TIM (Thermal Interface Materials) y las posibles orientaciones de las láminas de materiales grafénicos: b) perpendicular al plano, c) al azar y d) paralelo al plano.	104
Figura 74. a) Comparativa del aumento de conductividad térmica de CNTs vs grafeno y b) Aumento de la conductividad térmica en composites de epoxi con grafeno, grafito y carbon black (expresado en tanto por uno) a diferentes fracciones volumétricas. Los autores destacan un aumento superior al 2300% en el caso de la formulación con 10%v.	105
Figura 75. Resultados de conductividad térmica, distribución propuesta y micrografías de SEM de composites de PA6 con SWCNTs y material grafénico.	106
Figura 76. Conductividad térmica a través del plano de composites preparados con diferentes grados de nanoláminas de nitruro de boro (BNNS).	107
Figura 77. Esquemas del triángulo y ciclo de combustión propuestos para la combustión de materiales poliméricos.	108
Figura 78. Imágenes de la capa intumescente tras el ensayo de resistencia a la llama en un composite preparado con fibra de vidrio, resina epoxi y G4.	110
Figura 79. Representación sobre imágenes de TEM del composite PA6-MMT esquematizando la exfoliación de las nanopartículas.	115

Figura 80. Portfolio de formulaciones comerciales de PA6 con resistencia a la llama de la compañía STARFLAM, con sede en India.....	119
Figura 81. Comparativa de los resultados de las mejoras del módulo elástico obtenidos en el ensayo de tracción (puntos) de composites de PA6 con MMT y las predicciones según los modelos HT, MT y FE.....	121
Figura 82. Representaciones gráficas del módulo de Young en función del contenido de GRM (azul), procesados a diferente velocidad de husillo. Se representan los valores teóricos obtenidos por el modelo de HT (2D, en rojo) y 3D, en verde).	122
Figura 83. a) Representación gráfica que resume la mejora de las propiedades termomecánicas de composites de PMMA con 1% en peso de nanotubos de carbono de pared única (SWCNTs), grafito expandido (EG) y láminas de grafeno funcionalizado (FGS). b) y c) Interfases matriz-grafeno mediante SEM de los composites con EB (b) y FGS (c).	123
Figura 84. Comparación del refuerzo mecánico de composites de nylon con montmorillonita modificada orgánicamente y fibra de vidrio.	124
Figura 85. Funcionalización del GO con PVA y resultados de los composites de PA6 con GO y GO funcionalizado.	126
Figura 86. Representación gráfica de la conductividad eléctrica (rombos negros) y módulo de Young (círculos blancos) de composites de PA6-GnP procesados en diferentes condiciones.	126
Figura 87. Reacciones de apertura del anillo de la ϵ -caprolactama (a) y b) inicio de la polimerización para obtener PA6.	128
Figura 88. Estimaciones del mercado de la PA6 hasta 2021 (miles de millones de dólares o billones de dólares en USA).	129
Figura 89. Difractograma de RX de PA6-MMT, mostrando la deconvolución de las fases.	130
Figura 90. Difractograma de rayos X de PA6 y composites de PA6/rGO 0.1 wt%, PA6/GO 0.1 wt%, PA6/rGO 1 wt% and PA6/GO 1 wt%.	130
Figura 91. Clasificación de varios polímeros según sus características y posibilidad de aplicación.	132
Figura 92. Grupo funcional epóxido.	132
Figura 93. Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclorohidrina para dar DGEBA.	133

Figura 94. Representación esquemática de la reacción entre los grupos amino y epoxi para dar lugar al entrecruzamiento de las cadenas, y por tanto, la polimerización.	134
Figura 95. Representación de las reacciones durante la polimerización epoxi-amina.	136
Figura 96. Se muestra un difractograma correspondiente a grafito (azul), dos pertenecientes a óxido de grafeno (verde) y dos de óxido de grafeno reducido (rojo y negro), a intensidad normalizada, donde se pueden comprobar las posiciones de los picos de difracción.....	140
Figura 97. Equipo empleado para la adquisición de difractogramas de rayos X en polvo.	141
Figura 98. Fotografía del microscopio empleado y micrografía de SEM de un GRM obtenido mediante procesos OER.	143
Figura 99. Aspecto típico de materiales grafenoides; la muestra de la izquierda corresponde con un grafeno preparado mediante exfoliación en medio líquido, mientras que la de la derecha corresponde con uno obtenido por oxidación, exfoliación y posterior reducción de grafito.....	143
Figura 100. Espectro Raman de grafeno (arriba) y grafeno con defectos (abajo) con los picos principales etiquetados como D, G y 2D.....	146
Figura 101. Espectros Raman del material rGO antes (en azul) y después (en negro) del tratamiento a 1700°C.....	147
Figura 102. Representación gráfica de la relación $I_D/I_{G_{app}}$ frente a Γ_D para diferentes tipos de materiales grafénicos [Resultados sin publicar J. Gómez et al].....	148
Figura 103. Ejemplo de las bandas D y G_{app} para GO y rGO (reducido térmicamente a 1000°C) (a vs b) y GO y rGO reducido con hidracina (c vs d).	149
Figura 104. Espectros Raman característicos de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Las líneas negras marcan posiciones habituales en las que aparecen las bandas D, G y 2D.	150
Figura 105. Espectros Raman característicos de grafito y grafeno monocapa.	151
Figura 106. A la izquierda, espectros Raman (se muestra la banda 2D) de materiales grafenoides de diferentes espesores, obtenidos mediante exfoliación micromecánica, representando en rojo y azul las posiciones	

empleadas para el cálculo del factor M. Derecha, representación del número de capas, N_G , frente a el parámetro M de diferentes materiales y el ajuste experimental realizado (línea de puntos).	151
Figura 107. Representación de las relaciones ID/IG vs ID'/IG de materiales grafenoides analizados con diferentes tipos de defectos. Las líneas punteadas muestran la tendencia (solo como guía). En el recuadro se esquematizan la posición en el gráfico según el tipo mayoritario de defectos.	153
Figura 108. Relación entre ID/IG vs L_D y representación del producto de E_L^4 por (I_D/I_G) vs L_D	154
Figura 109. Espectro de RAMAN de las bandas D, G, D' y 2D y esquema del tipo de defecto sp^3 y de vacante.	155
Figura 110. Equipo empleado, que consta de espectroscopio Raman acoplado a microscopio óptico (hasta x100 de magnificación).	156
Figura 111. Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción.....	157
Figura 112. Resultados e interpretación de isoterma de adsorción BET (N_2 a 77K) y su interpretación de existencia de poros de diferentes tamaños, debido al apilamiento de las láminas.	159
Figura 113. Rangos de temperaturas a las cuales se produce la descomposición de los diferentes grupos que contienen oxígeno; según su tipo de enlace.	162
Figura 114. Esquema sobre el comportamiento de materiales grafenoides en los análisis termogravimétricos. En la parte izquierda aparece la Temperatura de Combustión (CT) relacionada con el tamaño lateral medio (MLD). A la derecha se representan las CT según la cantidad de posiciones sp^2 y el tamaño lateral.....	163
Figura 115. Gráfica de las tipologías de comportamiento de los fluidos. ..	166
Figura 116. Gráfica sobre el incremento de viscosidad del fluido compuesto por nanopartículas de menor tamaño (izquierda) y dependencia de la viscosidad según las interacciones que existen entre las nanopartículas..	167
Figura 117. Circuito equivalente (RC).	169
Figura 118. Diagrama de Nyquist de un circuito equivalente (RC).	169
Figura 119. Representación gráfica de la impedancia y sus vectores.....	170
Figura 120. Fotografía del equipo AUTOLAB y celda empleada para la monitorización mediante EIS a lo largo de la polimerización de la resina epoxi con GRM.....	172

Figura 121. Probeta epoxi preparada para la determinación de la resistencia eléctrica.	174
Figura 122. Esquema de la celda para la medida de calor intercambiado y la probeta necesaria para llevarla a cabo.....	175
Figura 123. Equipo DTC 25.	176
Figura 124. Plastómetro de extrusión empleado.	177
Figura 125. Dimensiones y tolerancias de las probetas empleadas para el ensayo de flexión, expresadas en mm.	177
Figura 126. Máquina de ensayos Shimadzu empleada.	179
Figura 127. Dimensiones y tolerancias de las probetas empleadas para el ensayo de tracción, expresadas en mm.	180
Figura 128. Esquema del procedimiento de obtención de especímenes de PA6-GRM para la determinación de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de resistencia a la llama.	183
Figura 129. Esquema de las partes de la extrusora, mostrando los husillos y su dirección contrarrotaria.	184
Figura 130. Husillos y su configuración para la preparación de los concentrados de composites de grafeno con PA6-GRM.....	185
Figura 131. Micro-extrusora Rondol 10 mm.....	186
Figura 132. Esquema de la configuración de los husillos y foto detalle de los husillos empleados.....	186
Figura 133. Estructuras de las moléculas de: a) diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA, b) polioxipropilentríamina y b) trietilentetramina.	188
Figura 134. Disco cowles y representación esquemática del movimiento que provoca en el fluido.....	189
Figura 135. Representación esquemática del proceso de preparación de composites epoxi-grafeno.	190
Figura 136. Esquema resumen de la obtención de los diferentes GRMs y las técnicas de obtención empleadas.	195
Figura 137. Difractograma de Rayos X de polvo (PXRD) del material GO-1.	196
Figura 138. Micrografías de TEM del GO-1.....	197
Figura 139. Micrografía de SEM de GO1.	197
Figura 140. Espectro Raman del material GO-1.	198

Figura 141. Espectro Raman de GO1, centrado en las posiciones D y G, deconvolucionadas.....	199
Figura 142. Espectro Raman de GO1, centrado en las posiciones 2D, S y 2D'.	199
Figura 143. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura.	200
Figura 144. Isotherma BET del material GO-1.	201
Figura 145. Isotherma BET de GO1 (negro) y GO1 tras 2 horas a 200°C en condiciones de vacío.	201
Figura 146. Espectro FT-IR de la Transmitancia relativa del GO-1, con asignación de bandas a varias vibraciones moleculares.....	202
Figura 147. a) Espectro general y b) centrado en el pico C1s, deconvolucionado.	203
Figura 148. Difractograma de rayos X de G1, normalizado al pico de difracción (002) de 2θ y comparativa de los difractogramas de G1 y el óxido de grafeno de partida GO1.....	204
Figura 149. Micrografía de TEM del G1, donde se observa una lámina, con varios plegamientos del plano.	205
Figura 150. Micrografías de TEM del material G1 con diferente magnificación.	206
Figura 151. Micrografías de SEM y FESEM del G1.	206
Figura 152. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G1.....	206
Figura 153. Espectro Raman del material G1.	207
Figura 154. Banda Gapp, con las componentes G y D' de G1.	208
Figura 155. Banda 2D, con las dos componentes 2D ₁ y 2D ₂ deconvolucionadas.....	209
Figura 156. Representación del producto de $[E_L^{4*}(I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales de G1, ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14' (estrella azul) y calculado con la fórmula de Cançado (rombo morado).....	209
Figura 157. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura.	210
Figura 158. Isotherma BET de G1.	211
Figura 159. Espectro FT-IR del material G1.....	212

Figura 160. Espectro general de XPS de G1.....	213
Figura 161. Picos del material G1, mostrando la deconvolución. A izquierda se muestra el C1s y a derecha el O1s.....	213
Figura 162. Difractograma de rayos X del óxido de grafeno GO2, y comparación con el óxido de grafeno GO1.	214
Figura 163. Micrografías de TEM obtenidas con diferente magnificación del material GO2.	215
Figura 164. Micrografía de FESEM de GO2.....	215
Figura 165. Espectro Raman de GO2.....	216
Figura 166. Espectro Raman de GO2, centrado en la región de las bandas D, G y D´.	217
Figura 167. Espectro Raman de GO2, centrado en la región de las bandas 2D, S y 2D´.....	218
Figura 168. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de GO2.....	218
Figura 169. Isotherma BET de adsorción de GO2.....	219
Figura 170. Isotherma BET de adsorción de GO2 (negro) y GO2 tras 2 horas a 200°C en condiciones de vacío.	220
Figura 171. Espectro infrarrojo de GO1 y GO2.....	220
Figura 172. Espectro XPS de GO2: a) general; b) centrado en el pico C1s.	221
Figura 173. Difractograma de rayos X de G2.	222
Figura 174. Difractograma de rayos X de GO2 y G2.	223
Figura 175. Micrografía de TEM de G2.	223
Figura 176. Micrografías de TEM de G2.....	224
Figura 177. Micrografías de SEM y FESEM de G2.....	224
Figura 178. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G2.....	224
Figura 179. Espectro Raman de G2.	225
Figura 180. Espectro Raman de G2, centrando en las bandas D y G, deconvolucionadas en sus componentes.	226
Figura 181. Espectro Raman de G2, centrando en la banda 2D, deconvolucionada.	227
Figura 182. Espectros Raman del grafito de partida y el óxido de grafeno reducido G2, centrados en la región de la banda 2D.....	227

Figura 183. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G2.	228
Figura 184. Isoterma BET de G2.	229
Figura 185. Espectro infrarrojo de G2.	229
Figura 186. Espectros FTIR de GO2 y G2.	230
Figura 187. Espectro de G2 obtenido mediante análisis XPS.	231
Figura 188. Procedimiento experimental para la funcionalización de G3. .	232
Figura 189. Difractogramas de RX en polvo de G3 (verde) en comparación con GO1 (negro) y G1 (rojo).	233
Figura 190. Micrografías de SEM y FESEM del material G3.	233
Figura 191. Espectro Raman de G3.	234
Figura 192. Espectro Raman de G3, centrado en las regiones de las bandas D, G y G'	235
Figura 193. Representación gráfica de la relación $I_D/I_{G_{app}}$ frente a Γ_D para diferentes tipos de materiales grafénicos, mostrando la posición de G3. .	236
Figura 194. Espectro Raman de G3, centrado en las regiones de las bandas 2D, y S.	236
Figura 195. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G3.	237
Figura 196. Isoterma BET de G3.	238
Figura 197. Espectro infrarrojo de G3 (verde) comparado con el material de partida empleado para su preparación (prGO1, en rojo) y el GO1 (negro).	238
Figura 198. Espectro XPS de G3; a) pico C1a y b) pico O1s.	239
Figura 199. Difractograma de rayos X en polvo de G4.	241
Figura 200. Micrografías de SEM de G4.	241
Figura 201. Micrografías de TEM de G4.	242
Figura 202. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G4.	242
Figura 203. Espectro Raman de G4.	244
Figura 204. Espectro Raman de G4 centrado en las bandas D y G; mostrando su deconvolución.	244
Figura 205. Representación del producto de $[E_L^{4*} (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales de G4, ajustados a la línea azul que proviene de la	

sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14, calculado con la fórmula de Cañado (hexágono azul).	245
Figura 206. Espectro Raman centrado en la banda 2D, comparando el grafito de partida y el material G4 y su deconvolución.	245
Figura 207. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G4.	246
Figura 208. Isotherma BET de G4.	247
Figura 209. Espectro general de XPS del material grafénico G4.	248
Figura 210. Difractograma normalizado al pico (002) de rayos X en polvo de G5.	249
Figura 211. Micrografía de SEM (izquierda) y TEM (derecha) de G5.	250
Figura 212. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G5.	250
Figura 213. Espectro Raman de G5.	251
Figura 214. Espectro Raman de G5, deconvolucionado y centrado en las bandas D, G y D'.	252
Figura 215. Representación del producto de $[E_L^4 \cdot (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14, calculado con la fórmula de Cañado para G5 (rectángulo amarillo).	253
Figura 216. Espectro Raman de G5, deconvolucionado y centrado en la banda 2D.	253
Figura 217. Espectros Raman de G5 y su grafito de partida (rojo).	254
Figura 218. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G5.	254
Figura 219. Espectro infrarrojo de G5.	255
Figura 220. Difractograma de RX en polvo de G6.	256
Figura 221. Micrografía de TEM de G6.	257
Figura 222. Distribución del diámetro de partículas obtenido mediante LD para G6.	257
Figura 223. Espectro Raman de G6.	258
Figura 224. Espectro Raman de G6; centrado en las bandas D y G, deconvolucionadas.	259
Figura 225. Representación del producto de $[E_L^4 \cdot (I_D/I_G)]$ vs L_D para los valores experimentales ajustados a la línea azul que proviene de la sustitución	

de $C_A=160 \times E_L^{-4}$ en la Ecuación 14,; calculado con la fórmula de Cañado para G6 (triángulo azul).	260
Figura 226. Espectro Raman de G6; centrado en las bandas 2D y 3S, deconvolucionadas.....	260
Figura 227. Representación gráfica de las relaciones ID/IG vs ID'/IG de materiales grafenoides basada en el estudio de Casiraghi, mostrando la posición de G4, G5 y G6.	261
Figura 228. Representación gráfica de la pérdida de masa y su primera derivada en función de la temperatura de G6.	262
Figura 229. Espectros IR de los GRMs obtenidos mediante LPE: G5 (negro) y G6 (rojo).	262
Figura 230. Espectro XPS de G6, centrado en el pico C1s (a) y O1s (b). .	263
Figura 231. Esquema del procedimiento de obtención de especímenes de PA6-GRM para la determinación de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de resistencia a la llama.	271
Figura 232. Estructuras cristalinas α y γ de la PA6 y resultados mecánicos.	273
Figura 233. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-GO1 con diferentes porcentajes de carga. Se muestra ampliado el rango donde aparecen los picos de difracción correspondientes a la PA6.	274
Figura 234. Micrografía de SEM del composite de PA6-10% _m GO1.....	275
Figura 235. Micrografía de SEM del composite de PA6-10% _m GO1.....	276
Figura 236. Micrografía de SEM del composite de PA6-1% _m GO1.	276
Figura 237. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de la PA6 y los composites de GO1.	278
Figura 238. Representación gráfica de los valores de módulo y resistencia máxima en el ensayo de flexión para la PA6 y los composites de GO1. ...	279
Figura 239. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de la PA6 y los composites de GO1.	280
Figura 240. Representación gráfica de los valores de módulo y resistencia máxima en el ensayo de tracción para la PA6 y los composites de GO1. .	281
Figura 241. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G3; a) porcentajes de carga hasta 0,25%; b) porcentajes de carga superiores..	282
Figura 242. Micrografía de baja magnificación del composite PA6 y 2,50% _m de G3.....	283

Figura 243. a) Micrografía de baja magnificación del composite PA6 y 2,50% _m de G3, mostrando en rojo el área ampliada en la parte b).....	284
Figura 244. Micrografías del composite PA6 y 0,05% _m de G3, adquiridas con diferente magnificación.	284
Figura 245. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de los composites de PA6-G3.....	286
Figura 246. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de G3-PA6.	287
Figura 247. Representación gráfica de la formación del cuello durante el ensayo de tracción.....	288
Figura 248. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G4 y la ampliación de las zonas donde aparecen los picos de difracción asignados a la PA6 y G4.....	290
Figura 249. Micrografías de SEM del composite PA6-5% _m G4: a) baja magnificación, b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.....	291
Figura 250. Micrografías de SEM del composite PA6-5% _m G4: a) baja magnificación, b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.....	292
Figura 251. Micrografías de SEM del composite PA6-0,05% _m G4: a) magnificación media b) ampliación a mayor magnificación del área señalada en rojo.	292
Figura 252. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de las formulaciones de G4-PA6 al 0,05% y 0,25%.....	294
Figura 253. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G4 (bajas concentraciones).....	295
Figura 254. Representación gráfica de las variaciones (en porcentaje) de los valores medios de módulo, resistencia máxima y elongación en el punto de rotura obtenidos en el ensayo de tracción de los composites de PA6-G4. Se señala mediante el óvalo rojo la formulación que logra mejores resultados.	297
Figura 255. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G5 de porcentajes de carga inferior al 5% _m	298

Figura 256. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G5 de porcentajes de carga superiores al 7,5% _m . Los difractogramas están normalizados al pico de intensidad máxima de la PA6, observándose el pico (002) es de mayor intensidad.....	299
Figura 257. Micrografías de SEM (magnificación x1500) del composite de PA6 y 15% _m de G5.....	300
Figura 258. Micrografías de SEM (magnificación x3000) del composite de PA6 y 0,25% _m de G5.	300
Figura 259. Representación gráfica de los valores de MFI y ajuste lineal para los valores de los composites de G5 (entre 0,50 y 15% _m).	301
Figura 260. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G5.	302
Figura 261. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G5, obtenidos en el ensayo de flexión. Se muestra una ampliación de los composites de menor porcentaje de carga.	304
Figura 262. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G5; (representaciones de una curva).....	305
Figura 263. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G5, obtenidos en el test de tracción.	306
Figura 264. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G6 de cargas bajas y medias, normalizados al pico de intensidad máxima.....	307
Figura 265. Difractogramas de rayos X de los composites de PA6-G6 de elevados porcentajes de carga, normalizados al pico de intensidad máxima.	308
Figura 266. Micrografías de SEM de diferente magnificación del composite de PA6 y 15% _m de G6.....	309
Figura 267. Micrografías de SEM de diferente magnificación del composite de PA6 y 0,5% _m de G6.....	309
Figura 268. Representación gráfica de los valores de MFI y ajuste lineal para los valores de los composites de PA6-G6.	310

Figura 269. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de flexión de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G6; (representaciones de una curva).....	311
Figura 270. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G6, obtenidos en el test de flexión.	313
Figura 271. Representación gráfica de las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción de PA6 y de varias formulaciones de composites PA6-G6; (representaciones de una curva).....	313
Figura 272. Representación gráfica de la variación porcentual de los valores de módulo, resistencia máxima y elongación de los composites de PA6-G6, obtenidos en el test de tracción.	315
Figura 273. Comparativa del módulo elástico(test de flexión) de los composites de diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje).	318
Figura 274. Comparativa de los valores de elongación en el punto de rotura de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); para el test de flexión.	319
Figura 275. Comparativa de los módulos de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); test de tracción.	320
Figura 276. Comparativa de los valores de elongación en el punto de rotura de los composites con los diferentes materiales grafénicos, respecto de la PA6 (expresado en porcentaje); para el test de tracción.	320
Figura 277. Mejoras en el comportamiento mecánico en composites de PA6 preparados mediante mezclado en fundido, publicados recientemente por varios autores.	321
Figura 278. Probeta con las dimensiones expresadas en milímetros para el test de flamabilidad.	321
Figura 279. Esquema de la disposición para llevar a cabo el test de resistencia a la llama UL94.	322
Figura 280. Especificaciones técnicas sobre flamabilidad de la PA6 recogidas en su ficha técnica.	323
Figura 281. Imágenes adquiridas durante el ensayo UL94 de la PA6. Para la adquisición de imágenes se empleó papel en lugar de algodón para evitar la	

emisión de gran cantidad de humo, ya se mantuvo la campana sin cerrar.	324
Figura 282. Espécimen de PA6 durante el test de flamabilidad UL94, ardiendo y formando gota tras la primera ignición. A la derecha, lote de seis réplicas tras el test.	325
Figura 283. Probetas de los composites de PA6-G3 tras realizar el test de resistencia a la llama UL94.	328
Figura 284. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G3 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.	329
Figura 285. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6, el material G3 y los composites al 0,50 y 1,00% en peso.	330
Figura 286. Instantes del test de resistencia a la llama del composite al 2,50% de G5.	334
Figura 287. Especímenes de varias formulaciones de PA6-G5 tras el test de resistencia a la llama UL94.	334
Figura 288. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G5 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.	336
Figura 289. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6, el material G5 y los composites al 2,5 y 5% en peso.	336
Figura 290. Especímenes de varias formulaciones de PA6-G6 tras el test de resistencia a la llama UL94.	341
Figura 291. Gráfica que resume el comportamiento de los composites de PA6-G6 en el test de resistencia a la llama y el porcentaje de variación del índice de fluidez másico.	341
Figura 292. Esquema para la posible distribución de las nanopartículas (representadas por rectángulos negros de bordes rojos) dentro de la matriz polimérica. Las flechas indican zonas no ocupadas por donde la llama tendría mayor facilidad de paso.	343
Figura 293. Representación gráfica de la pérdida de masa y de su primera derivada en atmósfera oxidante de la PA6 y los composites al 2,50 y 5,00% en peso.	344

Figura 294. Pérdida de masa en las diferentes temperaturas del análisis TGA. Se amplían las zonas donde más diferencia se observa entre la PA6 y los composites con G6.....	344
Figura 295. Variación del residuo a 475°C.....	346
Figura 296. Aumento del peso del residuo a 475°C de los composites respecto de la PA6 virgen.	346
Figura 297. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G1 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).	349
Figura 298. Representación de las medidas de impedancia (Diagrama Z vs Z) de los composites de PA6-G1 preparados por IM.....	350
Figura 299. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G2 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).	351
Figura 300. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G4 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).	352
Figura 301. Representación de la conductividad volumétrica frente al porcentaje de carga de los composites de PA6-G5 obtenidos por inyección (IM) y moldeo (CM).	354
Figura 302. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de PA6 con los dos rGO empleados (G1 y G1), obtenidos mediante inyección y compresión.	355
Figura 303. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de PA6 con los diferentes materiales grafénicos, obtenidos mediante inyección y compresión.	356
Figura 304. Imágenes obtenidas en microscopio óptico del composite 5% _m G4-PA6 obtenido mediante inyección (magnificación x20 en la imagen superior y x100 en la inferior).	356
Figura 305. Representación gráfica de los valores de conductividad térmica (W/mK; en color negro) y los incrementos porcentuales respecto de la PA6 (%; en color rojo).....	358
Figura 306. Representación gráfica de los valores de conductividad térmica (W/mK; en color rojo) y conductividad eléctrica (S/m; en color negro) de composites de PA6-G6 de diferente porcentaje de carga.....	359

Figura 307. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G1 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización)..... 366

Figura 308. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G1 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización)..... 368

Figura 309. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad, y su ajuste lineal para las dispersiones de 0,25%_m de G1 en resina epoxi bajo diferentes condiciones. 369

Figura 310. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G2 e incremento de la viscosidad de las dispersiones (ante de su polimerización). 370

Figura 311. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad, y su ajuste lineal para las dispersiones de 0,15%_m de G2 en resina epoxi bajo diferentes condiciones. 371

Figura 312. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs el logaritmo de la velocidad de las dispersiones de 0,15%_m de G2 preparadas en diferentes condiciones. 372

Figura 313. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones del composite de 0,15%_m de G2, sometido a criofractura. Se observan en rojo aglomerados de las láminas de grafeno. La imagen a) corresponde a la dispersión en condiciones 50rpm@5min; b) 1.000rpm@5min y c) 20.000@5min. 373

Figura 314. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G2 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización)..... 375

Figura 315. Fotografía de las dispersiones al 0,25%_m de G2 en diferentes condiciones sobre portamuestras. 375

Figura 316. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (50rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x5. 376

Figura 317. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (1.000rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x5. 376

Figura 318. Imágenes de microscopio óptico de la dispersión de G4 (20.000rpm @ 5min) al 0,25% en resina epoxi; magnificación del objetivo x20. 377

Figura 319. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,15% en peso de G4 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).....	377
Figura 320. Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica de los composites epoxi con 0,25% en peso de G4 y los incrementos de viscosidad de las dispersiones (previas a la polimerización).....	379
Figura 321. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs el logaritmo de la velocidad de las dispersiones de 0,25% de G4 preparadas en diferentes condiciones.	380
Figura 322. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G1 (en rojo), y los incrementos de viscosidad, expresados de manera logarítmica, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.....	381
Figura 323. Representación gráfica del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad, y el ajuste lineal de las curvas.....	382
Figura 324. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs shear rate de las dispersiones a diferentes concentraciones de G1 (preparadas a 20.000rpm@20min).....	383
Figura 325. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G2 (en rojo), y los incrementos de viscosidad, expresados de manera logarítmica, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.....	384
Figura 326. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs logaritmo de velocidad de las dispersiones a diferentes concentraciones de G2 (preparadas a 20.000rpm@20min).	385
Figura 327. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G4 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.	387
Figura 328. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G5 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min.	387
Figura 329. Representación gráfica de la cizalla frente a la velocidad de varias formulaciones de G5 en epoxi, dispersadas a 20.000rpm@20min.	389

Figura 330. Representación gráfica del logaritmo de viscosidad vs logaritmo de velocidad de las dispersiones a diferentes concentraciones de G5 (preparadas a 20.000rpm@20min). 389

Figura 331. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites epoxi de G6 (en rojo), y el logaritmo de los incrementos de viscosidad, en negro. Dispersiones realizadas en condiciones de 20.000rpm@20min. 390

Figura 332. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad eléctrica frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (1.000 rpm@5minutos) polimerizando a temperatura ambiente..... 393

Figura 333. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a temperatura ambiente de la dispersión de 0,25% G2 (1.000@5min)..... 394

Figura 334. Representación de la permitividad (parte imaginaria o pérdida dieléctrica) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a temperatura ambiente de la dispersión de 0,25% G2 (1.000@5min). 395

Figura 335. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (1.000 rpm@5minutos) polimerizando a 80°C..... 396

Figura 336. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% G2 (1.000@5min). ... 397

Figura 337. Representación de la permitividad (parte imaginaria o factor de pérdida) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% G2 (1.000@5min)..... 398

Figura 338. Representación gráfica del logaritmo de A frente a n obtenidos del ajuste de la UPL para la polimerización a 25°C y 80°C de la dispersión 0,25% G2 sometida a 1.000rpms. 399

Figura 339. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (20.000 rpm@5minutos) polimerizando a 25°C. 400

Figura 340. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min). .	401
Figura 341. Representación de la permitividad (parte imaginaria) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min). .	402
Figura 342. Imágenes de microscopía óptica adquiridas sobre el mismo punto de la muestra a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C para la dispersión de 0,25% m de G2 preparada a 20.000rpm@5min.	403
Figura 343. Representación gráfica del logaritmo de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia angular para la dispersión de 0,25% en peso de G2 en resina epoxi (20.000 rpm@5 minutos) polimerizando a 80°C.	404
Figura 344. Representación de la permitividad (parte real) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min). .	405
Figura 345. Representación de la permitividad (parte imaginaria) en función del logaritmo de la frecuencia para las medidas a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25% m G2 (20.000@5min). .	405
Figura 346. Representación gráfica del valor de n obtenido del ajuste de los datos experimentales a la UPL frente al tiempo de polimerización.	406
Figura 347. Representación gráfica del logaritmo de A frente a n obtenidos del ajuste de la UPL para cada una de las condiciones de polimerización de la dispersión 0,25% m de G2.....	407
Figura 348. Representación de la parte real de la permitividad al inicio (puntos redondos) y final (cruces) de la polimerización de las dispersiones (1000 rpms) a 25°C (negro) y 80°C (rojo).	408
Figura 349. Representación de la parte real de la permitividad al inicio (puntos redondos) y final (cruces) de la polimerización de las dispersiones (20.000 rpms) a 25°C (negro) y 80°C (rojo).	409
Figura 350. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión realizada a 1.000rpm de 0,25% m de G2.....	410
Figura 351. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 25°C de la dispersión realizada a 20.000rpm de 0,25% m de G2.....	410

Figura 352. Representación gráfica de la parte compleja del módulo eléctrico (M'') frente a la frecuencia a lo largo del tiempo de polimerización a 80°C de la dispersión de 0,25%_m G2 realizada a 1.000rpm (a) y 20.000rpm (b). 411

Figura 353. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites de resina epoxi frente al porcentaje en peso de GRM. Preparaciones realizadas a 20.000rpms durante 20 minutos. 413

Figura 354. Representación gráfica de la conductividad volumétrica de los composites de epoxi frente al %_m de GRM en la zona de menor porcentaje de carga. 414

Figura 355. Representación gráfica de la conductividad térmica (línea roja) y su incremento (línea negra) de los composites de resina epoxi con G4. La figura interior muestra la zona de bajas concentraciones. 416

Figura 356. Representación gráfica de la conductividad térmica (línea roja) y eléctrica (línea negra) de los composites de resina epoxi con G4. La figura interior muestra la zona de bajas concentraciones. 417

Figura 357. Representación gráfica de los modelos teóricos que predicen la conductividad térmica de composites de grafeno (líneas continuas) y los resultados experimentales obtenidos en los composites de epoxi-G4. Se muestra la ecuación de la recta de su ajuste. 418

Figura 358. Aumento de la conductividad térmica en composites de epoxi con grafeno, grafito y carbon black (expresado en tanto por uno) a diferentes fracciones volumétricas. Se han superpuesto los resultados experimentales obtenidos con varias de las formulaciones de resina epoxi y G4 obtenidos en este trabajo (representados con icono amarillo). 419

Figura 359. Aumento de la conductividad térmica en composites que contienen CNTs. Se han superpuesto los resultados experimentales obtenidos con varias de las formulaciones de resina epoxi y G4 obtenidos en este trabajo (representados con icono amarillo). 419

Figura 360. Tratamientos actuales para descongelar partes del avión, que pueden ser reemplazados por composites con materiales gráfenicos que tengan capacidad de descongelarse. 420

Figura 361. Monitorización de la temperatura del composite con 2% de G2 a medida que transcurre el tiempo de paso de corriente eléctrica. 421

Figura 362. Representación gráfica de la temperatura superficial de los composites epoxi de G1 en función del tiempo que transcurre pasando corriente eléctrica (24 V).	422
Figura 363. Micrografías de TEM de diferente magnificación de rGO1.	431
Figura 364. Micrografías de TEM de diferente magnificación de rGO2.	432
Figura 365. Espectros Raman de rGO1 y rGO2.	433
Figura 366. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones tras la criofractura de los composites: a) 0,25% rGO1; b) 1% rGO1.	434
Figura 367. Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones tras la criofractura de los composites: a) 0,25% rGO2; b) 1% rGO2.	434
Figura 368. Micrografías SEM de los composites TPU con 0,25% m de rGO1 (a) y rGO2 (b).....	435
Figura 369. Micrografías SEM de los composites TPU con 0,5% m de rGO1 (a) y rGO2 (b).....	435
Figura 370. Espectros Raman de los composites TPU-rGO1 (a) y rGO2 (b).	436
Figura 371. Incremento porcentual de la dureza de los composites TPU-rGO.	436
Figura 372. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los composites de TPU-rGO medidos a 20°C y 40% humedad relativa (HR) frente al contenido en peso de GRM.	437
Figura 373. Representación de la parte imaginaria frente a la parte real del composite TPU-rGO2 de 0,50% m; medido a diferentes temperaturas. Se representa el circuito equivalente de una resistencia, al que se ajusta su comportamiento.	438
Figura 374. Representación de la parte imaginaria frente a la parte real del composite TPU-rGO2 de 1% m; medido a diferentes temperaturas. Se representa el circuito equivalente de dos resistencias, al que se ajusta su comportamiento a partir de 80°C.....	439
Figura 375. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica frente al inverso de la temperatura. Los círculos (o) representan el ajuste de los resultados experimentales a un solo semicírculo en el composite de TPU y 1% de rGO1; mientras que los triángulos (Δ) representan los valores obtenidos a altas frecuencias.	440

Figura 376. Representación gráfica del logaritmo neperiano de la conductividad eléctrica frente al inverso de la temperatura. Los círculos (o) representan el ajuste de los resultados experimentales a un solo semicírculo en el composite de TPU y 1% de rGO2; mientras que los triángulos (Δ) representan los valores obtenidos a altas frecuencias y los cuadrados (\square) a bajas frecuencias. 440

Figura 377. Representación gráfica log-log de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia a diferentes temperaturas del composite TPU con 1%_m de rGO1..... 442

Figura 378. Representación gráfica logarítmica de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia a diferentes temperaturas del composite TPU con 0,50%_m de rGO2. 442

Figura 379. Dependencia de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia mostrada por el composite de 0,75%_m de rGO2; a) al 10% de HR y a diferentes temperaturas y b) a 40°C y diferentes %HR. 443

Figura 380. Diagrama de Nyquist de composites de TPU-rGO2 (0,75%_m) a 40°C y diferentes %HR..... 444

Figura 381. Representación gráfica de $-\log A/n$ frente a la temperatura de medida para los composites de TPU con rGO2 al 1% (\square) y a menores porcentajes (0,5 y 0,75%_m) (Δ)..... 444

Figura 382. Representación gráfica de $(-\log A)$ vs n para el composite de TPU-0,75%_m rGO2 (a), siendo los círculos valores correspondiente a la variación de temperatura y los cuadrados naranja a la variación de humedad; y b) variación del composite 1% rGO2 a varias temperaturas (ajuste del primer dominio en verde y segundo dominio en azul). 445

Figura 383. Representación de $(-\log A)$ frente al coeficiente n calculado de experimentos a diferentes temperaturas y humedades . Los triángulos negros corresponden a composites de rGO2. La zona marcada en azul corresponde al 1%_m; rojo 0,75%_m y verde 0,5%_m; mientras que los triángulos naranjas corresponden a composites de TRU con rGO1..... 446

Figura 384. Representación de $-(\log A)$ vs n para diferentes composites basados en GRM. Triangulos negros rGO2/TPU; diamantes naranjas rGO1/TPU. Círculos rojos, verdes, blancos y azules: epoxi-G2 (Capítulo 5). Cuadrados verdes provenientes de resultados Tjong y cuadrados grises de resultados de Puglia. 447

Figura 385. Ajuste a diferentes modelos para los composites TPU-0,25% _m de rGO1. Modelo Arrhenius (-), (□) para un sistema monodimensional, (o), bidimensional y (Δ) tridimensional.	448
Figura 386. Ajuste a diferentes modelos para los composites TPU-1% _m de rGO1. Modelo Arrhenius (-), (□) para un sistema monodimensional, (o), bidimensional y (Δ) tridimensional.	448
Figura 387. Representación del tiempo de relajación (τ) en función de la temperatura (línea azul) y humedad (línea naranja) del composite con 0,75% _m de rGO2. En el interior se representa el $\ln\tau$ frente al inverso de la temperatura para el composite con 0,75% _m de rGO2(azul) y 1% _m de rGO2(rojo la primera componente y negra la segunda).....	449

Listado de tablas

Tabla 1. Umbrales de percolación en diferentes matrices.	91
Tabla 2. Valores teóricos de conductividad térmica intrínseca de algunas de las cargas más empleadas para la preparación de composites de elevada conductividad térmica.	96
Tabla 3. Resultados de flamabilidad de composites poliméricos que contienen CNTs y otras cargas. DBP: bisfenol A bis(difenilfosfato).	117
Tabla 4. Resultados de flamabilidad de composites de PA6 o PA6,6 con aditivos. Listado de acrónimos: OMMT: Montmorillonita modificada orgánicamente, DBE: decabromodifenileter; EG: grafito expandible; TPP: trifenilfosfato; APP: polifosfato de amonio; DB: óxido de decabromodifenilo; Al_Pi: Dietilfosfinato de aluminio; DEP: retardante fosforado de base diepóxido; MPP: Polifosfato de melamina; BZ: Borato de zinc.	118
Tabla 5. Propiedades mecánicas de composites PA6 con GRM.	127
Tabla 6. Posiciones de las bandas características en los GRM en RAMAN a 532 nm de excitación laser.	147
Tabla 7. Energías de enlace según tipo en los átomos de C 1s y O 1s.	160
Tabla 8. Propiedades de la PA6 B3K, según el fabricante.	182
Tabla 9. Temperaturas de trabajo según la zona de la extrusora en los procesos de preparados de los masterbatch empleando la extrusora Alphatec AD-S 30/2.	183
Tabla 10. Perfiles de temperatura según la zona de la extrusora.	187
Tabla 11. Propiedades del sistema epoxi empleado de acuerdo con su ficha técnica.	188
Tabla 12. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para GO1.	198
Tabla 13. Relaciones entre intensidades de las bandas de GO1.	198
Tabla 14. Posiciones y porcentajes atómicos obtenidos del espectro XPS de GO1.	203
Tabla 15. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas de G1.	207
Tabla 16. Relaciones entre intensidades de las bandas calculadas para el material G1.	208
Tabla 17. Descripción de las componentes del pico C1s de G1.	213

Tabla 18. Descripción de las componentes del pico C1s de G1.	214
Tabla 19. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para GO2.....	216
Tabla 20. Relaciones entre intensidades de las bandas de GO2.....	217
Tabla 21. Bandas observadas en el espectro IR de GO2.....	221
Tabla 22. Posiciones y porcentajes atómicos obtenidos del espectro XPS de GO2.	221
Tabla 23. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G2.	226
Tabla 24. Relaciones entre intensidades de las bandas de G2.	226
Tabla 25. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G3.	234
Tabla 26. Relaciones entre intensidades de las bandas de G3.	235
Tabla 27. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G4.	243
Tabla 28. Relaciones entre intensidades de las bandas de G4.	243
Tabla 29. Componentes de pico C1s de G4, con sus posiciones y porcentaje atómico.	247
Tabla 30. Componentes de pico O1s de G4, con sus posiciones y porcentaje atómico.	248
Tabla 31. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G5.	251
Tabla 32. Relaciones entre intensidades de las bandas de G5.	252
Tabla 33. Posiciones, intensidad y anchura a mitad de banda, experimentales y calculadas para G6.	258
Tabla 34. Relaciones entre intensidades de las bandas de G6.	259
Tabla 35. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-GO1 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.	277
Tabla 36. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-GO1.	277
Tabla 37. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790-03) de composites de PA6-GO1, con respecto al polímero virgen.	278

Tabla 38. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de composites de PA6-GO1.	280
Tabla 39. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de composites de PA6-GO1, con respecto al polímero virgen.	281
Tabla 40. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G3 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.	285
Tabla 41. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G3.	287
Tabla 42. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G3, con respecto al polímero virgen.	287
Tabla 43. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D790-03) de compsites de PA6-G3.	289
Tabla 44. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D790-03) de compsites de PA6-G3, con respecto al polímero virgen.	289
Tabla 45. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G4 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.	293
Tabla 46. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G4.	294
Tabla 47. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G4, con respecto al polímero virgen.	295
Tabla 48. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de compsites de PA6-G4.	296

Tabla 49. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de compsites de PA6-G4, con respecto al polímero virgen.	296
Tabla 50. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G5 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.	301
Tabla 51. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G5.	303
Tabla 52. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites PA6-G5, con respecto a la PA virgen.	303
Tabla 53. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de compsites de PA6-G5.	305
Tabla 54. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de compsites de PA6-G5, con respecto al polímero virgen.	306
Tabla 55. Resultados del índice de fluidez volumétrico y másico de los composites de PA6-G6 y sus variaciones porcentuales con respecto al polímero virgen.	310
Tabla 56. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G6.	312
Tabla 57. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de flexión (ASTM D790–03) de composites de PA6-G6, con respecto al polímero virgen.	312
Tabla 58. Valores medios y desviación estándar de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de composites de PA6-G6.	314
Tabla 59. Variación porcentual de varios parámetros obtenidos en el test de tracción (ASTM D638–10) de composites de PA6-G6, con respecto al polímero virgen.	314
Tabla 60. Criterios de clasificación de acuerdo a la normativa UL94.....	322

Tabla 61. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para la PA6 virgen.	324
Tabla 62. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-0,5% G3.	326
Tabla 63. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G3.	326
Tabla 64. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G3.	327
Tabla 65. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2,5% G3.	328
Tabla 66. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G5.	331
Tabla 67. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G5.	331
Tabla 68. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G5.	332
Tabla 69. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2,5% G5.	332
Tabla 70. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-5% G5.	332
Tabla 71. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-7% G5.	333
Tabla 72. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-10% G5.	333
Tabla 73. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-15% G5.	333
Tabla 74. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1% G6.	338
Tabla 75. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-1,5% G6.	338
Tabla 76. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G6.	338
Tabla 77. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-2% G6.	339

Tabla 78. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-5% G6.	339
Tabla 79. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-7% G6.	339
Tabla 80. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-10% G6.	340
Tabla 81. Resultados obtenidos en el test de flamabilidad UL94 para el composite de PA6-15% G6.	340
Tabla 82. Resumen de la clasificación de los composites de acuerdo con la UL94. Cuadro verde representa V0; mientras que el cuadro rojo es V2 y NC equivale a No Clasifica.....	347
Tabla 83. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G1, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).	348
Tabla 84. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G2, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).	351
Tabla 85. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G4, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).	352
Tabla 86. Conductividad eléctrica (volumétrica) de composites de diferente contenido de G5, preparados mediante inyección (IM) y compresión (CM).	353
Tabla 87. Parámetros fijos para la preparación de dispersiones de GRM en resina epoxi.	364
Tabla 88. Parámetros variables (velocidad y tiempo) para la preparación de dispersiones de GRM en resina epoxi.....	364
Tabla 89. Valores de viscosidad de la resina virgen tras ser sometida a diferente cizalla y tiempo.....	366
Tabla 90. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15% _m de G1.....	367
Tabla 91. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la	

polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25% _m de G1.....	368
Tabla 92. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15% _m de G2.....	370
Tabla 93. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25% _m de G2.....	374
Tabla 94. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,15% _m de G4.....	378
Tabla 95. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas bajo diferentes condiciones de 0,25% _m de G4.....	379
Tabla 96. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G1.....	381
Tabla 97. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G1.....	383
Tabla 98. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G2.....	384
Tabla 99. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G2.....	385
Tabla 100. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la	

polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G4.	386
Tabla 101. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G5.	388
Tabla 102. Valores de la constante K o índice de consistencia y la pseudoplasticidad de las dispersiones, n de las diferentes dispersiones de diferentes porcentajes de carga de G5.....	390
Tabla 103. Resultados de viscosidad y su variación (%) respecto de la resina epoxi virgen; y valor de conductividad eléctrica volumétrica tras la polimerización de las dispersiones preparadas a 20.000rpms durante 20 minutos de diferentes porcentajes de G6.	391
Tabla 104. Condiciones de T ^a y tiempo de la resina epoxi empleada.....	392
Tabla 105. Valores obtenidos del ajuste de la UPL para las diferentes condiciones de temperatura durante la polimerización de la dispersión de 0,25% _m de G2 en resina epoxi (dispersada a 1.000rpms@5minutos). ...	398
Tabla 106. Valores obtenidos del ajuste de la UPL para las diferentes condiciones de temperatura durante la polimerización de la dispersión de 0,25% _m de G2 en resina epoxi (dispersada a 20.000rpms@5minutos)...	406
Tabla 107. Valores máximos de la parte compleja del módulo eléctrico y logaritmo de la frecuencia a la que aparecen a lo largo de la polimerización a diferentes temperaturas de la dispersión de 0,25% _m de G2 polimerizada a 25°C.	409
Tabla 108. Pcentajes en peso de GRM necesarios para alcanzar límite de percolación y un valor de 1 S/m.	424
Tabla 109. Características de los rGO empleados en la preparación de composites TPU.	430
Tabla 110. Valores obtenidos de energía de activación, y conductividad eléctrica del ajuste de los valores a la ecuación de Arrhenius y UPL.....	441
Tabla 111. Energía de activación de composites TPU-rGO2.	449

Bibliografía Consultada

- 1 Thomas, J. M., and Roscoe, C., Proc. Second Conference on Industrial Carbon and Graphite, 249 (London: Soc. Chem. Industry, 1966)
- 2 Dr. Carlos Antonio Rius Alonso. <http://organica1.org/>
- 3 Rodríguez Reinoso, F. *Boletín del Grupo Español del Carbón*. ISSN: 2172-6094. 2011.
- 4 Geim A.K., Novoselov K.S. "The rise of graphene", *Nat. Mater.* vol.6, pp 183-191, 2007.
- 5 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- 6 Handbook of Carbon Nano Materials, Volume 7 "Synthetic Developments of Graphene and Nanotubes", Ed. Francis D'Souza, Karl M Kadish, Singapore, 2015
- 7 Ferrari A. C., "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems", *Nanoscale*, vol.7, pp 4598-4810, 2015.
- 8 Carmona, J.G., Vozmediano M.Á.H., and Guinea F., "Electrónica del grafeno". *Investigación y Ciencia*. Sept 2010.
- 9 Rodríguez González, C et al. "Propiedades y aplicaciones del grafeno", *Ingenierías*, vol. XI, no. 38, Enero-Marzo 2008.
- 10 Katsnelson, M.I., Novoselov K.S. and Geim A.K. "Chiral tunnelling and the Klein paradox in Graphene" *Nature Physics*, vol. 2, pp 620 – 625, Sept. 2006.
- 11 Chen, J.H.; Cullen, W.G.; Jang, C.; Fuhrer, M.S.; Williams, E.D. "Defect scattering in graphene", *Physical Review Letters*, vol. 102, Iss. 23, pp 236805, June 2009.
- 12 Giannazzo, F.; Raineri, V.; Rimini, E.; "Transport properties of graphene with nanoscale lateral resolution". *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, pp. 247-258, 2011.
- 13 Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; Dubonos, S.V.; Firsov, A.A. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature* vol 438, pp 197-200, 2005.
- 14 Morozov, S.V.; Novoselov, K.S.; Katsnelson, M.I.; Schedin, F.; Elias, D.C.; Jaszczak, J.A.; Geim, A.K. "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer", *Physical Review Letters* vol 100, pp 016602, 2008.
- 15 Chen, J.H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M.S. "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂". *Nature Nanotechnology*, vol3, pp 206-209, 2008.
- 16 Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A. A. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science* vol 306, pp 666-669, 2004.
- 17 Du X., Skachko I., Barker A. and Andrei E.Y., "Approaching ballistic transport in suspended graphene", *Nature Nanotechnology*, vol 3, pp 491-495, 2008.
- 18 Wang M., Yan, C. and Ma L., "Graphene Nanocomposites, Composites and Their Properties", Ed. Prof. Ning Hu, 2012, chapter 2, ISBN 978-953-51-0711-8, <http://dx.doi.org/10.5772/50840>
- 19 Colonna S., Monticelli O., Gomez J., Novara C., Saracco G. and Fina A., "Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites", *Polymer*, vol 102, pp 292-300, 2016.
- 20 Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation. S Ghosh, D L Nika, E P Pokatilov and A A Balandin. *New Journal of Physics* 11 (2009) 095012 (19pp)
- 21 Chen, S.; Moore, A.L.; Cai, W.; Suk, J.W.; An, J.; Mishra, C.; Amos, C.; Magnuson, C.W.; Kang, J.; Shi, L.; Ruoff, R.S. "Raman measurements of thermal transport in

suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments". *ACS Nano* vol 5, pp 321-328, 2011.

²² Zhao D., Qian X., Gu X., Ayub S., Yang R., "Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials", *Journal of Electronic Packaging*, vol 138, pp 040802-1, 2016.

²³ Nika, D.L.; Balandin, A.A., "Two-dimensional phonon transport in graphene", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol 24, pp 233203, 2012.

²⁴ Balandin A.A., "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nature materials*, vol 10, 569-581, 2011.

²⁵ Gong L., Kinloch I.A., Young R.J., Riaz I., Jalil R. and Novoselov K.S., "Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite", *Advanced Materials*, vol 22 (24), pp 2694-2697, 2010.

²⁶ Orlov A.V. and Ovid'ko I.A., "Mechanical properties of graphene", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol 34, pp 1-11, 2013.

²⁷ Hirth J.P. and Lothe J., "Theory of Dislocations". Ed. Wiley, New York, 1982.

²⁸ S. Veprek, "Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications", *Cambridge University Press*, 2007.

²⁹ Zhu T. and Li J., "Ultra-strength materials", *Progress in Materials Science*, vol 55, 7, pp 710-757, 2010.

³⁰ Warner J.H., Margine E.R., Mukai M., Robertson A.W., Guistino F. and Kirkland A.I., "Dislocation-driven deformations in graphene", *Science* vol 337, 6091, pp. 209-212 (2012)

³¹ Bonilla L.L. and Carpio A., "Driving Dislocations in Graphene", *Science*, vol 337, pp 161, 2012

³² Ruiz-Vargas C.S., Zhuang H.L., Huang P.Y., van der Zande A.M., Garg S., McEuen P.L., Miller D.A., Hennig R.C. and Park J., "Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes", *Nano Lett.*, vol 11(6), pp 2259-2263, 2011.

³³ Huang P. Y., Ruiz-Vargas C.S., Zande A. M. van der, Whitney W.S., Levendorf M.P., J Kevek.W, Garg S., Alden J.S., Hustedt C.J., Zhu Y., Park J., McEuen P.L. and Muller D.A., "Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts", *Nature* vol 469, pp 289-392, 2011.

³⁴ Zhang, Y.Y. & Gu, Y.T. "Mechanical properties of graphene: effects of layer number, temperature and isotope", *Computational Materials Science*, vol 71(1), pp. 197-200, 2013.

³⁵ Sandoz-Rosado, E. Smith J.T., Oida S., Bai J., Wetze. E.D., "The mechanical characterization of stacked, multilayer graphene cantilevers and plates". MRS Online Proceeding Library Archive, 2015, DOI: 10.1557/opl.2015.292

³⁶ Suk J.W., Piner R.D., An J. and Ruoff R.S., "Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide", *ACS Nano* vol 4, no. 11, pp 6557-6564, 2010

³⁷ Gómez-Navarro C., Burghard M. Kern K. "Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets", *Nano Letters*, vol. 8, No. 7, pp 2045-2049, 2008

³⁸ Wangab X. and Shi G., "An introduction to the chemistry of graphene". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol 17, pp 28484, 2015.

³⁹ Loh, K.P.; Bao, Q.; Ang, P.K.; Yang, J., "The chemistry of graphene", *Journal of Materials Chemistry* vol 20, pp 2277-2289, 2010.

⁴⁰ Koskinen P., Malola S. and Häkkinen H., "Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair", *Physical Review B*, vol 80, pp 073401, 2009

⁴¹ Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A.V. "Structural defects in graphene". *ACS Nano*, vol 5, pp 26-41, 2011.

⁴² Jianga D., Sumpter B.G., Dai S., "Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge", *The journal of Chemical Physics*, vol 126, pp 134701, 2007.

⁴³ Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. "Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence", *Physical Review B covering condensed matter and materials physics*, vol 54, pp 17954, 1996.

- ⁴⁴ Bekyarova, E.; Itkis, M.E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; Heer, W.A.; Haddon, R.C. "Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups", *Journal of the American Chemical Society* vol 131, pp 1336-1337, 2009.
- ⁴⁵ Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. and Ruoff R.S., "The chemistry of graphene oxide", *Chem. Soc. Rev.*, vol 39, pp 228-240, 2010.
- ⁴⁶ Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. *Nature*, vol 442, pp 282-286, 2006.
- ⁴⁷ Bianco et al, "All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials", *Carbon*, vol 65, pp 1-6, 2013
- ⁴⁸ Wick P. et al, "Classification Framework for Graphene-Based Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.* vol 53, pp 7714 – 7718, 2014.
- ⁴⁹ Sivudu KS, Mahajan YR. Challenges and opportunities for the mass production of high quality graphene: an analysis of worldwide patents. *Nanotech Insights* 2012; 3: 6-19.
- ⁵⁰ Sierra U., Álvarez P., Blanco C., Granda M., Santamaría R., Menéndez R., "Cokes of different origin as precursors of graphene oxide", *Fuel*, vol 166, pp 400-403, 2016.
- ⁵¹ Sierra U., Álvarez P., Blanco C., Granda M., Santamaría R., Menéndez R., "New alternatives to graphite for producing graphene materials", *Carbon* vol 93 pp 812-818, 2015.
- ⁵² Terrones M. et al, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications", *Nano Today*, vol 5, pp 351-372, 2010.
- ⁵³ Terrones, M., "Materials science: Nanotubes unzipped", *Nature*, vol 458, 845-846, 2009.
- ⁵⁴ Kim K., Sussman A., Zettl A., "Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes", *ACS Nano*, vol 4, pp 13626, 2010.
- ⁵⁵ Novoselov, K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang, Dubonos S.V., Grigorieva I.V. Firsov A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" *Science*; vol 306, 5696, pp 666-669, 2004.
- ⁵⁶ Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Klupp T., Robin, Röhr, J. Peukert, W., "Scalable Production of Graphene Sheets by Mechanical Delamination", *Carbon*, vol 48, pp 3196-3204, 2010
- ⁵⁷ León V., Quintana M., Herrero M.A., Fierro J.L.G., Hoz A., Prato M. and Vázquez E., "Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine", *Chem. Commun.*, vol 47, pp 10936-10938, 47, 2011.
- ⁵⁸ León V., Rodríguez A.M., Prieto P., Prato M. and Vázquez E., "Exfoliation of Graphite with Triazine Derivatives under Ball-Milling Conditions: Preparation of Few-Layer Graphene via Selective Noncovalent Interactions", *ACS Nano*, vol 8 (1), pp 563-571, 2014.
- ⁵⁹ Fan X., Chang D.W., Chen X., Baek J.B. and Dai L., "Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications", *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol, 11, pp 52-58, 2016
- ⁶⁰ Vittori Antisari M., Montone A., Jovica N., Piscopiello E., Alvani C., Pilloni L. "Low energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano-sheets", *Scripta Materialia*, vol 55, pp 1047-1050, 2006
- ⁶¹ Liu C., Liu X., Tan J., Wang Q., Wen H., Zhang C., "Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium ion battery anode", *Journal of Power Sources*, vol 342, 157-164, 2017.
- ⁶² Coleman et al, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear-exfoliation in liquids", *Nature Materials*, vol 13, pp 624-630, 2014.
- ⁶³ Texter J., "Graphene dispersions", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol 19 pp 163-174, 2014
- ⁶⁴ Guardia L., Fernández-Merino M.J., Paredes J.I., Solís-Fernández P., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., "High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants", *Carbon*, vol 49, pp 1653-1662, 2011

-
- ⁶⁵ Wajid A.S., Das S., et al, "Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production", *Carbon*, vol 50, pp 526 – 534, 2012
- ⁶⁶ Du W., Lu J., Sun P., Zhu Y., Jiang X., "Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene", *Chemical Physics Letters* vol, pp 568–569 198–201, 2013
- ⁶⁷ Hummers, W. S.; Offeman, R. E. "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, vol 80, pp 1339-1339, 1958.
- ⁶⁸ Staudenmaier L., "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; vol 31, pp 1481-1487, 1898
- ⁶⁹ Brodie, B.C., "On the Atomic Weight of Graphite", *Trans. R. Soc. London*, vol 149, pp 249-259, 1859
- ⁷⁰ (a) Hofmann U. and König E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1937, vol 234, pp 311; (b) Hofmann U. and Hoist R., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol 12, pp 754, 1939
- ⁷¹ "Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications", Singh R.K., Kumar R. and Singh D.P., *RSC Adv.*, vol 6, pp 64993-65011, 2016
- ⁷² Pumera M. et al, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties", *Nanoscale*, vol 4, pp 3515, 2012.
- ⁷³ Jankovský O., Marvan P., Nováček M., Luxa J., Mazánek V., Klímová K., Sedmidubský D., Sofer Z., "Synthesis procedure and type of graphite oxide strongly influence resulting graphene properties", *Applied Materials Today*, vol 4, pp 45–53, 2016
- ⁷⁴ Yu, H. et al. "High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method", *Sci. Rep*, vol 6, pp 36143, 2016.
- ⁷⁵ Shamaila S., Sajjad L., Iqbal A., "Modifications in development of graphene oxide synthetic routes", *Chemical Engineering Journal*, vol 294, pp 458–477, 2016
- ⁷⁶ Buchsteiner, A., Lerf, A. & Pieper, J., "Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering", *J. Phys. Chem. B*, vol 110, pp 22328–22338, 2006
- ⁷⁷ S. Park and R.S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology*, vol 4, pp 217–224, 2009
- ⁷⁸ Garg B., Bisht T. and Ling Y-C, "Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective", *Molecules*, vol 19, pp 14582-14614, 2014
- ⁷⁹ C. Botas, "Síntesis y caracterización de Materiales Grafénicos. Aplicación en Almacenamiento de Energía". Instituto Nacional del Carbón. Universidad de Oviedo, 2013
- ⁸⁰ Gadipelli S., Guo Z.X., "Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation", *Progress in Materials Science*, vol 69, pp 1–60, 2015
- ⁸¹ Yu J.G., Yu L.-Y., Yang H., Liu Q., Chen X.H., Jiang X.Y., Chen X.Q., Jiao F.P., "Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions", *Science of the Total Environment*, vol 502, pp 70–79, 2015
- ⁸² Tang Y.P., Paul D.R., Chung T.S., "Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol", *Journal of Membrane Science*, vol 458, pp 199–208, 2014
- ⁸³ Acik M. & Chabal YJ., "A Review on Thermal Exfoliation of Graphene Oxide". *Journal of Materials Science Research*; vol 2, no1, 2013
- ⁸⁴ Yan Q., Liu Q., and Wang J., "A simple and fast microwave assisted approach for the reduction of graphene oxide". *Ceramics International*, vol 42, pp 3007–3013, 2016
- ⁸⁵ Kim N., Xin G., Cho S.M., Pang C., Chae H., "Microwave-reduced graphene oxide for efficient and stable hole extraction layers of polymer solar cells". *Current Applied Physics*, vol 15, pp 953-957, 2015
- ⁸⁶ Wang X., Zhi X. and Mullen K., "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano Lett.*, vol. 8, No. 1, pp 323-327, 2008

- ⁸⁷ Pei S. and Cheng H.M., "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, vol 50, 9, pp 3210–3228, 2012.
- ⁸⁸ "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Stankovich S. Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T. and Ruoff R.S., *Carbon*, vol 45, pp 1558–1565, 2007
- ⁸⁹ Choi J.Y., Lee Y.H., et al, "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance", *Adv. Funct. Mater*, vol 19, 1987–1992, 2009
- ⁹⁰ Thakur S., Karak N., "Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review", *Carbon*, vol 94, pp 224–242, 2015
- ⁹¹ Jana M., Saha S., Khanra P., Murmu N.C., Srivastava S.K., Kuila T., Lee J.H., "Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung beans (*Phaseolus aureus* L.) and its application as energy storage electrode material", *Materials Science and Engineering B*, vol 186, pp 33–40, 2014
- ⁹² Ravi S., Vadukumpully S., "Sustainable carbon nanomaterials: Recent advances and its applications in energy and environmental remediation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 4, pp 835–856, 2016
- ⁹³ Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang G., and Zhang F., "Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation", *Adv. Mater.*, vol 20, pp 4490–4493, 2008.
- ⁹⁴ Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.M., "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", *Carbon*, vol 48, pp 4466 – 4474, 2010
- ⁹⁵ Chergui S.M., Abbas N., Matrab T., Turmine M., Bon Nguyen E, Losno R., Pinson J., Chehimi M.M., "Uptake of copper ions by carbon fiber/polymer hybrids prepared by tandem diazonium salt chemistry and in situ atom transfer radical polymerization", *Carbon*, vol 48, pp 2106 –2122, 2010.
- ⁹⁶ Nethravathi, C. and Rajamathi M., "Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide", *Carbon*, vol 46, pp 1994 – 1998, 2008.
- ⁹⁷ Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, Szabo T, Szeri A, Dekany I. "Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids", *Langmuir*, vol 19, pp 6050–6055, 2003
- ⁹⁸ Dresselhaus M.S. and Dresselhaus G., "Intercalation compounds of graphite". *Advances in Physics*, vol. 51, no. 1, 1-186, 2010.
- ⁹⁹ Inagaki, M., "Applications of graphite intercalation compounds", *J. Mater. Res.*, vol. 4, no. 6, pp. 1560-1568, 1989.
- ¹⁰⁰ Hoffman, U., Feanzel, A., *Z Elektrochem*, vol 37, pp 613, 1931.
- ¹⁰¹ P. Schaffautl, *J. Prakt. Chem.*, vol 21, pp 155, 1861.
- ¹⁰² Vogel, F. L. et al., "High electrical conductivity in graphite intercalated with acid fluorides", *Mat Sci Eng*, vol 31, pp 261, 1977
- ¹⁰³ Foley, G.M.T., C. Zeller, E.R. Falardeau, and F.L. Vogel, *Solid State Commun.*, vol 24, pp 371, 1977
- ¹⁰⁴ Sugihara, K. "c-axis conduction in graphite intercalation compounds", *Physical Review B Covering Condensed matter and materials physics*, vol 37, pp 4752-4759, 1988
- ¹⁰⁵ Ren W. and Cheng H.M., "The global growth of graphene", *Nature Nanotechnology*, vol 9, pp 726-730, 2014.
- ¹⁰⁶ Shioyama, H., "The interactions of two chemical species in the interlayer spacing of graphite", *Synthetic Metals*, vol 114, pp 1-15, 2000
- ¹⁰⁷ Hrold, A., "Synthesis of graphite intercalation compounds", *Bull Soc Chim Fr* vol 187, pp 999, 1955.
- ¹⁰⁸ Ebert, L. B., "Intercalation Compounds of Graphite", *Annu Rev Mater Sci* vol 6, pp 181, 1976.
- ¹⁰⁹ Croft, R. C., "Lamellar compounds of graphite", *Q Rev Chem Soc*, vol 14, pp 1, 1960

-
- ¹¹⁰ "Superconductivity in the Intercalated Graphite Compounds C6Yb and C6Ca", Weller T.E., Ellerby M., Saxena S.S., Smith R.P. and Skipper N.T., *Nature Physics* vol 1, pp 39 – 41, 2005
- ¹¹¹ J. Water, H. Shioyama, "H.: Boron trichloride graphite intercalation compound studied by selected area electron diffraction and scanning tunneling microscopy", *J. Phys. Chem. Solids*, vol 60, pp 737-741, 1999
- ¹¹² F. Kang, Y. Leng, T. Zhang, "Electrochemical synthesis and characterization of ferric graphite intercalation compounds in aqueous solutions", *Carbon*, vol 36, pp 383, 1998.
- ¹¹³ J.M. Thomas, in: Intercalation Chemistry, eds. M.S. Whittingham, A.J. Jacobson (Academic Press, New York, 1982).
- ¹¹⁴ P. Lagrange, A. Metrot, A. Herold, C. R., "Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds", *Acad. Sci. Paris C*, t-278, 701, 1974.
- ¹¹⁵ Li J., Shi H., Li N., Li M., Li J., "Ultrasound-assisted preparation of alkaline graphite intercalation compounds" *Ultrasonics Sonochemistry* vol 17, pp 745–748, 2010
- ¹¹⁶ Kwon, J., et al., "Simple Preparation of High-Quality Graphene Flakes without Oxidation Using Potassium Salts", *Small*, vol 7, pp 864, 2011.
- ¹¹⁷ Lerf, A., et al., "Structure of Graphite Oxide Revisited", *J Phys Chem B* , vol 102, pp 4477, 1998
- ¹¹⁸ J.C. An et al, "Preparation of Kish graphite-based graphene nanoplatelets by GIC (graphite intercalation compound) via process", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 26, pp 55-60, 2015
- ¹¹⁹ Kailian Ang P., Wang S., Bao Q., Thong J.T.L. and Loh K.P., "High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation-Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor". *ACS Nano*, vol 3, 11, pp 3587–3594, 2009
- ¹²⁰ Khrapach I., Withers F., Bointon T.H., Polyushkin D.K., Barnes W.L., Russo S., Craciun M.F., "Novel Highly Conductive and Transparent Graphene-Based Conductors", *Advance Materials*, vol 24, 21, pp 2844–2849, 2012
- ¹²¹ Noel M, Santhanam R, Flora MF "Effect of polypyrrole film on the stability and electrochemical activity of fluoride based graphite intercalation compounds in HF media", *J Appl Electrochem*, vol 24, pp 455–459, 1994.
- ¹²² Inagaki M, Iwashita N, Wang ZD, Maeda Y., "Electrochemical synthesis of graphite intercalation compounds with nickel and hydroxides". *Synth Met*, vol 26, pp 41–47, 1988
- ¹²³ Noel M, Santhanam R., "Electrochemistry of graphite intercalation compounds", *J Power Sources*, vol 72, pp 53-65, 1998
- ¹²⁴ C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, "Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications", *Carbon*, vol 54, pp 1-21, 2013
- ¹²⁵ Alanyaliog M., Segura J.J., Oro-Sole J., Pastor N.C, "The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes", *Carbon*, vol 50, pp 142-152, 2012
- ¹²⁶ Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., Yao J, "Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation", *Carbon*, vol 47, pp 3242-3246, 2009
- ¹²⁷ Tripathi P., Patel P., Shaz M.A., Srivastava. O.N., "Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte", *Condensed Matter*, 2013
- ¹²⁸ Rao K.S., Senthilnathan J., Liu Y.F., Yoshimura M., "Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite", *Scientific reports*, vol 4, 4237 DOI: 10.1038/srep04237
- ¹²⁹ Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J., "Graphene/elastomer nanocomposites", *Carbon*, vol 95, pp 460- 484, 2015
- ¹³⁰ Li Z., Wang R., Young R.J.; Deng L. Yang, F. Hao, L Jiao, Liu, W, "Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites", *Polymer* vol 54, pp 6437-6446, 2013

- ¹³¹ Georgakilas V. et al, "Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications", *Chem. Rev.*, vol 112, (11), pp 6156-6214, 2012
- ¹³² Georgakilas V., "Functionalization Of Graphene", DOI: 10.1002/9783527672790. 2014, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 9783527335510
- ¹³³ Maity N., Mandal A., Nandi A.K., "Synergistic interfacial effect of polymer stabilized graphene via non-covalent functionalization in poly(vinylidene fluoride) matrix yielding superior mechanical and electronic properties", *Polymer*, vol 88, pp 79-93, 2016
- ¹³⁴ Das S. et al., "Non-covalent functionalization of pristine few-layer graphene using triphenylene derivatives for conductive poly (vinyl alcohol) composites", *Polymer*, vol 53, 2485-2494, 2012
- ¹³⁵ Y.-J. Wan et al., "Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process", *Composites Science and Technology* , vol 82, pp 60-68, 2013
- ¹³⁶ H. Wu, H. Shi, Y. Wang, X. Jia, C. Tang, J. Zhang and S. Yang, "Hyaluronic acid conjugated graphene oxide for targeted drug delivery", *Carbon*, vol 69, pp 379-389, 2014
- ¹³⁷ Wang J. et al., "Preparation, characterization, and chemical-induced hydrophobicity of thermostable amine-modified graphene oxide", *RSC Adv.*, vol 5, 105393-105399, 2015.
- ¹³⁸ Vacchi I.A., Spinato C., Raya J., Bianco A. and Ménard-Moyon C., "Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR", *Nanoscale*, vol 8, pp 13714-13721, 2016.
- ¹³⁹ Y.-J. Wan, L.-X. Gong, L.-C. Tang, L.-B. Wu and J.-X. Jiang, "Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 64, pp 79-89, 2014.
- ¹⁴⁰ Hou S, Su S, Kasner ML, Shah P, Patel K and Madarang CJ. "Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide", *Chemical Physics Letters*, vol 501, pp 68-74, 2010
- ¹⁴¹ Cano M., Khan U., Sainsbury T., O'Neill A., Wang Z., McGovern I.T., Maser W.K., Benito A.M., Coleman J.N., "Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains", *Carbon*, vol 52, pp 363-371, 2013
- ¹⁴² Bellunato A., Tash A.H., Cesa Y. and Schneider G.F., "Chemistry at the Edge of Graphene", *Chem. Phys. Chem.*, vol 17, pp 785-801, 2016
- ¹⁴³ Paulus G.L.C., Wang Q.H. and Strano M.S., "Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts", *Accounts of Chemical Research*, vol 46, pp 160-170, 2013.
- ¹⁴⁴ Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou and S. Sun, "Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications", *Nano Today*, vol 9, 668-683, 2014.
- ¹⁴⁵ Wu Z.S. et al., "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy*, vol 1, pp 107-131, 2012.
- ¹⁴⁶ Wu Z.S. et al, "Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors", *Adv. Funct. Mater.*, vol 20, pp 3595, 2010.
- ¹⁴⁷ Perreault F., Tousley M.E. and Elimelech M., "Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets", *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol 1, pp 71-76, 2014
- ¹⁴⁸ Xia S., Yao L., Zhao Y., Li N., Zheng Y., "Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal", *Chemical Engineering Journal*, vol 280, pp 720-727, 2015
- ¹⁴⁹ Yu J., Li J., Zhanga W. and Chang H., "Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition", *Chem. Sci.*, vol 6, pp 6705, 2015.
- ¹⁵⁰ Pollard B., "Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition", Department of Physics, Pomona College. May 2, 2011

-
- ¹⁵¹ Hussain S et al, "Physical and electrical properties of graphene grown under different hydrogen flow in low pressure chemical vapor deposition", *Nanoscale Research Letters* vol 9, pp 546, 2014.
- ¹⁵² Muñoz R., Gómez-Aleixandre C., "Review of CVD Synthesis of Graphene", *Chem. Vap. Deposition*, vol 19, pp 297-322, 2013
- ¹⁵³ Chen ., Zhang L., Chen S., "Large area CVD growth of graphene", *Synthetic Metals*, vol 210, pp 95-108, 2015
- ¹⁵⁴ Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G. "Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties", *Nano Lett.*, vol 9, pp 1752-1758, 2009.
- ¹⁵⁵ Kageshima H., Hibino H. and Tanabe S., "The physics of epitaxial graphene on SiC(0001)", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 24, pp 314215-314226, 2012
- ¹⁵⁶ Kim et al. "SiC surface orientation and Si loss rate effects on epitaxial graphene", *Nanoscale Research Letters*, vol 7, pp 186, 2012.
- ¹⁵⁷ Yazdi G.R., Iakimov T. and Yakimova R., "Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization", *Crystals*, vol 6, pp 53, 2016
- ¹⁵⁸ Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Z., Colombo L. and Ferrari A.C., "Production and processing of graphene and 2d crystals", *Materials today*, 2012. ISSN:1369 7021. Elsevier Ltd 2012
- ¹⁵⁹ Zhao X, Ando Y. "Raman spectra and X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes prepared by hydrogen arc discharge", *Jpn J Appl Phys*, vol 37, pp 4846-9, 1998
- ¹⁶⁰ Kim C.D., Min B.K., Jung W.S. "Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide", *Carbon*, vol 47, pp 1605-1612, 2009
- ¹⁶¹ Bhuyan S.A. et al, "Synthesis of graphene". *International Nano Letters*, vol 6, 2, pp 65-83, 2016
- ¹⁶² <http://www.adhesiveandglue.com/thermoplastic.html> [online]
- ¹⁶³ Blanco Álvarez F., disponible en <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion3.POLIMEROS.TransicionVitrea.CorrespondenciaTiempo.Temperatura.ppt.pdf> [online]
- ¹⁶⁴ <https://www.upv.es/materiales>
- ¹⁶⁵ Koo, J.H., "Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications" New York, N.Y. : McGraw-Hill, 2006. - 272 p., ill. - (McGraw-Hill nanoscience and technology series ; 2006: 1). - ISBN-10 0-07-145821-2
- ¹⁶⁶ Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites", *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1350-1375.
- ¹⁶⁷ R. Sengupta et al. "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites" *Progress in Polymer Science*, vol 36, pp 638-670, 2011
- ¹⁶⁸ Y. Fukushima et al. "Swelling behaviour of montmorillonite by poly-6-amide". *Clay Mineral* vol 23, pp 27-34, 1988.
- ¹⁶⁹ A. Usuki et al, "Synthesis of Nylon-6-clay hybrid", *J.Matt Res.*, vol 8, pp 1179-1183, 1993.
- ¹⁷⁰ Colonna S., Monticelli O., Gomez J., Saracco G., Fina A., "Morphology and properties evolution upon ring-opening polymerization during extrusion of cyclic butylene terephthalate and graphene-related-materials into thermally conductive nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol 89, pp 57-66, 2017
- ¹⁷¹ Fu X., Yao C. and Yang G., "Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review", *RSC Advances*, vol 5, pp 61688-61702, 2015.
- ¹⁷² "Especificaciones técnicas de botas dieléctricas", disponible online <https://es.slideshare.net/jormarvalf>
- ¹⁷³ Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, "Riesgos debidos a la electricidad estática. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo", Madrid, 2015. Editado por Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)

- ¹⁷⁴ Du, X. et al, "Ultrafast hot-carrier-dominated photocurrent in graphene" *Nature Nanotechnology*, vol 3, pp 491-495, 2008
- ¹⁷⁵ Meng Q, Jin J, Wang R, Kuan HC, Ma J, Kawashima N, Michelmore A, Zhu S, Wang CH, "Processable 3-nm thick graphene platelets of high electrical conductivity and their epoxy composites", *Nanotechnology*, vol 25, pp 125707, 2014
- ¹⁷⁶ Wu Z.S., Wencai R., Cheng H.M. et al, "Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation", *ACS Nano*, vol 3 (2), pp 411-417, 2009
- ¹⁷⁷ Radzuan N.A.M., Sulong A.B., Sahari J., "A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 42,14, pp 9262-9273, 2017
- ¹⁷⁸ Clingerman M.L., King J.A., Schulz K.H., Meyers J.D., "Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites", *J. of Appl. Sci*, vol 83, 6, pp 1341-1356, 2002
- ¹⁷⁹ Sohi N.J.S., Bhadra S., Khastgir D., "The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models", *Carbon*, vol 49, pp 1349-61, 2012
- ¹⁸⁰ Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S., "Carbon based conductive polymer composites", *J. Mater Sci*, vol 42, pp 3408-3418, 2007
- ¹⁸¹ Lopez-Manchado et al., "Graphene filled polymer nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, vol 21, pp 3301-3310, 2001
- ¹⁸² Fournier J, Boiteux G, Seytre G, et al. "Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites", *Synthetic Metals*, vol 84, pp 839-840, 1997
- ¹⁸³ Essam, J.W., "Percolation theory", *Reports on Progress in Physics*, vol 43 (7), pp 833, 1980
- ¹⁸⁴ Stauffer, D. and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, 1994, Ed. Taylor and Francis, London 1994.
- ¹⁸⁵ Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P, Windle A.H., "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites", *Polymer*, vol 44, pp 5893-5899, 2003
- ¹⁸⁶ Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M. et al. "Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films", *J. Appl. Phys.*, vol 92, pp 4024, 2002
- ¹⁸⁷ Chakraborty G., Gupta K., Meikap A.K., Babu R. and Blau W.J., "Anomalous electrical transport properties of polyvinyl alcohol-multiwall carbon nanotubes composites below room temperature", *J. Appl. Phys.*, vol 109, pp 033707, 2011
- ¹⁸⁸ El Eraki M.H.I., El Lawindy A.M.Y, Hassan H.H. and Mahmoud W.E., "The effect of heating-cooling cycles on PTCC and NTCC made of FEF/NBR composites", *J. App. Pol. Sci.*, vol 103, pp 2837-2842, 2007
- ¹⁸⁹ Mahmoud W.E. and Al-Ghamdi A., "Physical studies of foamed reinforced rubber composites Part I. Mechanical properties of foamed ethylene-propylene-diene terpolymer and nitrile-butadiene rubber composites" *Polym Int*, vol 51 (7), pp 601-606, 2012
- ¹⁹⁰ Gomez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, Scolari M, Mews A, Burghard M and Kern K, "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets", *Nano Lett.*, vol 7, pp 3499, 2007
- ¹⁹¹ Cheah C.Y., Gómez-Navarro C., Jaurigue L.C. and Kaiser A.B., "Conductance of partially disordered graphene: crossover from temperature-dependent to field-dependent variable-range hopping." *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol 25, pp 465303, 2013
- ¹⁹² Vianelli, A. Candini, A. Treossi, E. Palermo, V. Affronte, M. "Observation of different charge transport regimes and large magnetoresistance in graphene oxide layers", *Carbon*, vol 89, pp 188-196, 2015.
- ¹⁹³ Moreno I., Navascues N., Irusta S. and Santamaría J., "Silver nanowires/polycarbonate composites for conductive films", *Materials Science and Engineering*, vol 40, 1, 2012

-
- ¹⁹⁴ Garboczi, E.J.; Snyder, K.A.; Douglas, J.F.; Thorpe, M.F. "Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids", *Phys. Rev. E*, vol 52, pp 819-828, 1996
- ¹⁹⁵ Vasileiou A.A., Kontopoulou M., and Docoslis A., "A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 6 (3), pp 1916-1925, 2014,
- ¹⁹⁶ Steurer P., Wissert R., Thomann R., Mülhaupt R., "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide", *Macromol. Rapid Commun.*, vol 30, pp 316-327, 2009
- ¹⁹⁷ M. Martin-Gallego et al, "Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol 49, pp 1347-1353, 2013
- ¹⁹⁸ Bhattacharya M., "Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers", *Materials*, vol 9, pp 262, 2016
- ¹⁹⁹ Khurram A. A, Sobia A., Rakha, Zhou P., Shafi M. and Munir A., "Correlation of electrical conductivity, dielectric properties, microwave absorption, and matrix properties of composites filled with graphene nanoplatelets and carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, vol 118, pp 044105-044118, 2015
- ²⁰⁰ Bauhofer W., Kovacs J.Z., "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, vol 69, pp 1486-1498, 2009.
- ²⁰¹ Barnes, H.A.; "A handbook of elementary rheology", *Cambrian Printers*, 2000. ISBN 0-9538032-0-1
- ²⁰² M. Mariatti et al. "Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 58, pp 77-83,
- ²⁰³ Z. A. Ghaleb, Mariatti, Ariff., "Graphene nanoparticle dispersion in epoxy thin film composites for electronic applications: effect on tensile, electrical and thermal properties", *J Mater Sci: Mater Electron*, vol 28, pp 808-817, 2017
- ²⁰⁴ B. J.-P. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, and C. Brosseau, "A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon nanotubes-polymer composites", *Journal of Applied Physics*, vol 108, pp 074108, 2010
- ²⁰⁵ Cheng H. F., Sahoo N.G. et al, "Complementary Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes and Conductive Carbon Black on Polyamide 6", *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, vol 48, pp 1203-1212, 2010
- ²⁰⁶ Mu et al, "Thermal conductivity of 2D nano-structured graphitic materials and their composites with epoxy resins". 2017, *2D Mater*, vol 4 (4), 2017
- ²⁰⁷ Kim, H. S. et al, "Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets", *Sci. Rep.*, vol 6, pp 26825, 2016.
- ²⁰⁸ DDL Chung, "Materials for Thermal Conduction", *Applied Thermal Engineering*, vol 21, pp 1593-1605, 2001.
- ²⁰⁹ Wang M., Yan C. and M.L. Lin, "Graphene Nanocomposites", *Composites and Their Properties*, CHAPTER 2. <http://dx.doi.org/10.5772/50840>, Prof. Ning Hu (Ed.), 2012
- ²¹⁰ Deng F., Zheng Q., "Interaction models for effective thermal and electric conductivities of carbon nanotube composites", *Acta Mechanica Solida Sinica*, vol 22 (1), pp 1-17, 2009
- ²¹¹ Han Z. y Fina A., "Thermal conductivity of CNTs and their polymer composites: A review", *Progress in Polymer Science*, vol 36, pp 914-944, 2011
- ²¹² D.M. Bigg, "Thermal Conductivity of Heterophase Polymer Compositions", *Adv Polym Sci*, vol 119, pp 1-30, 1995
- ²¹³ Shahil K.M.F. and Balandin A.A., "Graphene—Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials". *Nano Lett.*, vol, 12, pp 861-867, 2012
- ²¹⁴ Nika D.L. and Balandin A.A., "Two-dimensional phonon transport in graphene", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 24, pp 233203, 2012

- ²¹⁵ Fina A., Gómez J. et al, "Effect of thermal annealing on the heat transfer properties of reduced graphite oxide flakes: A nanoscale characterization via scanning thermal microscopy", *Carbon*, vol 109, pp 390-401, 2016
- ²¹⁶ Park J.S., An Y.J., Shin K., Han J.H. and Lee C.S., "Enhanced thermal conductivity of epoxy/three-dimensional carbon hybrid filler composites for effective heat dissipation". *RSC Adv.*, vol 5, pp 46989-46996, 2015
- ²¹⁷ Wejrzanowski T. et al. "Thermal conductivity of metal-graphene composites" *Materials and Design*, vol 99, pp 163-173, 2016
- ²¹⁸ N.K. Mahanta et al, "Graphite-graphene hybrid filler system for high thermal conductivity of epoxy composites", *J. Mater. Res.*, vol 30 (7), pp 959-966, 2015.
- ²¹⁹ Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J. and Lopez-Manchado M.A., "Graphene filled polymer nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, vol 21, pp 3301-3310, 2011.
- ²²⁰ Arai S. et al, "Fabrication of Nickel-Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films with Excellent Thermal Conductivity by an Electrodeposition Technique", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 9 (8), pp 131-133, 2006
- ²²¹ Tian, X., Itkis, M.E., Bekyarova, E.B. & Haddon, R.C., "Anisotropic Thermal and Electrical Properties of Thin Thermal Interface Layers of Graphite Nanoplatelet-Based Composites", *Sci. Rep.*, vol 3, pp 1710, 2016.
- ²²² Yen Ng H., Lu X., "Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, Mechanical, and Rheological Properties of Thermoplastic Composites Filled With Boron Nitride and Carbon Fiber", *Polymer Composites*, vol 26 (1), pp 66-73, 2005.
- ²²³ P. Ding, S. S. Su, N. Song, S. F. Tang, Y. M. Liu and L. Y. Shi, "Enhanced Thermal Conductive Property of Polyamide Composites by Low Mass Fraction of Covalently-Grafted Graphene Nanoribbons", *Carbon*, vol 66, pp 576-584, 2014.
- ²²⁴ P. Ding, S. Su, N. Song, S. Tang, Y. Liu and L. Shi, "Influence on thermal conductivity of polyamide-6 covalently-grafted graphene nanocomposites: varied grafting-structures by controllable macromolecular length", *RSC Adv.*, vol 4, pp 18782-18791, 2014
- ²²⁵ Kim B. K., Yoo Y., "Thermally conductive polyamide 6/carbon filler composites based on a hybrid filler system", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol 16, pp 065001-065011, 2015
- ²²⁶ C. Yu et al, "Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites", *Composites: Part A*, vol 98, pp 25-31, 2017
- ²²⁷ X. Cui, P. Ding, N. Zhuang, L. Shi, N. Song, and S. Tang, "Thermal Conductive and Mechanical Properties of Polymeric Composites Based on Solution-Exfoliated Boron Nitride and Graphene Nanosheets: A Morphology-Promoted Synergistic Effect", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 7 (34), pp 19068-19075, 2015
- ²²⁸ F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", *Materials Science and Engineering R.*, vol 63, pp 100-125, 2009
- ²²⁹ X. Wang et al, "Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials", *Progress in Polymer Science*, vol 69, pp 22-46, 2017
- ²³⁰ E. Garrido, "Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxi basados en el empleo de materiales grafénicos" (Julio 2017). Universidad de La Rioja.
- ²³¹ Y. Liu , J. Li and Q. Wang, "Solid State Shear Milling to Prepare Magnesium Hydroxide Flame-Retardant Polyamide 6 with High Performance", *Materials and Manufacturing Processes*, vol 23 (3), pp 284-288, 2008
- ²³² S. S. Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, vol 28, pp 1359-1641, 2003
- ²³³ J.-H. Lin et al, "Using multiple melt blending to improve the dispersion of montmorillonite in polyamide 6 nanocomposites", *Polymer Testing*, vol 56, pp 74-82, 2016
- ²³⁴ T.D. Fornes et al, "Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites", *Polymer*, vol 45, pp 2321-2331, 2004

-
- ²³⁵ Gilman J.W. et al, "Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach", *SAMPE Journal*, vol 33 (4), pp 40-46, 1997
- ²³⁶ B. Schartel et al, "Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol 41, pp 1061-1070, 2005
- ²³⁷ Z. Wu et al, "Electrical and flame-retardant properties of carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composites containing bisphenol A bis(diphenyl phosphate)", *Polymer*, vol 54 (13), pp 3334-3340, 2013
- ²³⁸ Z. Wu et al, "Mechanical and flame-retardant properties of styrene-ethylene-butylene-styrene/carbon nanotube composites containing bisphenol A bis(diphenyl phosphate)", *Composites Science and Technology*, vol 82, pp 8-14, 2013
- ²³⁹ Lei Song et al, "Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, vol 86, pp 535-540, 2004
- ²⁴⁰ Y. Hu et al, "Preparation and Combustion Properties of Flame Retardant Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposite"., *Macromol. Mater. Eng.*, vol 288, pp 272-276, 2003.
- ²⁴¹ A. B. Morgan, "Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems", *Polym. Adv. Technol.*, vol 17, pp 206-217, 2006
- ²⁴² A. Wirasaputra et al, "High-Performance Flame-Retarded Polyamide-6 Composite Fabricated by Chain Extension", *Macromol. Mater. Eng.*, vol 301, pp 614-624, 2016.
- ²⁴³ U. Braun et al, "Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6", *Polymer Degradation and Stability*, vol 92, pp 1528-1545, 2007.
- ²⁴⁴ <http://web.rtpcompany.com/info/data/non-hal/index.htm> [online]
- ²⁴⁵ <http://www.performance-plastics.co.uk/product/badamid-b70-fr-hf/> [online]
- ²⁴⁶ <http://www.performance-plastics.co.uk/wp-content/uploads/B70-FR-HF-Natural.pdf> [online]
- ²⁴⁷ <http://www.performance-plastics.co.uk/wp-content/uploads/B70-FR-HF-Black-S1.pdf> [online]
- ²⁴⁸ <http://www.formulatedpolymers.com/downloads/STARFLAM.pdf> [online]
- ²⁴⁹ <http://www.ascendmaterials.com/products/compound/ignition-resistant-flame-retardant/vydyne-eco-315/> [online]
- ²⁵⁰ https://www.secop.com/fileadmin/user_upload/technical-literature/product-bulletins/Vampamid_6_0024_V0.pdf [online]
- ²⁵¹ Y. Li, A.M. Waas, E. M. Arruda, "A closed-form, hierarchical, multi-interphase model for composites—Derivation, verification and application to nanocomposites". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol 59, pp 43-63, 2011
- ²⁵² Dai G., Mishnaevsky L. Jr., "Graphene reinforced nanocomposites: 3D simulation of damage and fracture", *Computational Materials Science*, vol 95, pp 684-692, 2014.
- ²⁵³ H. Hu, L. Onyebueke, A. Abatan. "Characterizing and Modelling Mechanical Properties of Nanocomposites: Review and Evaluation", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol 9 (4), pp 275-319, 2010
- ²⁵⁴ Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, "Multiscale modelling and simulation of polymer nanocomposites". *Prog. Polym. Sci.*, vol 33, pp 191-269, 2008.
- ²⁵⁵ T. Mori and K. Tanaka, "Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol 21, pp 571-574, 1973
- ²⁵⁶ N. Sheng et al, "Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle", *Polymer*, vol 45, pp 487-506, 2004
- ²⁵⁷ Parashar and Mertiny, "Multiscale model to investigate the effect of graphene on the fracture characteristics of graphene/polymer nanocomposites", *Nanoscale Research Letters*, vol 7, pp 515, 2012
- ²⁵⁸ B. Mayoral, E. Harkin-Jones, P. Noorunnisa Khanam, M.A. AlMaadeed, M. Quederni, A. Hamilton and D. Suna, "Melt processing and characterisation of

polyamide 6/graphene nanoplatelet composites", *RSC Advances*, vol 5 (65), pp 52395-52409, 2015

²⁵⁹ T.D. Fornes, D.R. Paul, "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories", *Polymer*, vol 44, pp 4993-5013, 2003

²⁶⁰ T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme and L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites", *Nature Nanotechnol.*, vol 3, pp 327-331, 2008

²⁶¹ D.R. Paul, L.M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites" *Polymer*, vol 49, pp 3187-3204, 2008

²⁶² S.S. Kumar, G. Kanagaraj. "Investigation on mechanical performances of pa6 and Al₂O₃ reinforced pa6 polymer composites", *International Journal of Advanced Engineering Technology*, vol 7 (1), pp 69-74, 2016

²⁶³ L. Gong, B. Y., L. Li, M. Yang, "Nylon-6/Graphene composites modified through polymeric modification of graphene", *Composites: Part B*, vol 73, pp 49-56, 2015

²⁶⁴ A. O'Neill, D. Bishop, B. Dalton, E. Archer, A. McIlhagger, D. Dixon, "Preparation and properties of polyamide 6 nanocomposites covalently linked with amide functional graphene oxide", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013.

²⁶⁵ G.M. Russo et al, "Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders", *Polymer Degradation and Stability*, vol 92, pp 1925 - 1933, 2007

²⁶⁶ J.W. Cho, D.R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", *Polymer*, vol 42, pp 1083 - 1094, 2001

²⁶⁷ Blanco F., *Técnicas de polimerización*; disponible en <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T2.1MPyC.Tema2.TecnicasPolimerizacion.pdf>

²⁶⁸ 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

²⁶⁹ A. O'Neill et al, "Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide", *European Polymer Journal*, vol 59, pp 353-362, 2014

²⁷⁰ Fornes T.D., Paul D.R., "Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites", *Polymer*, vol 44, pp 3945-61, 2003.

²⁷¹ <http://www.policomplex.com/productos/> [online]

²⁷² R. Dabestani and I. N. Ivanov, J. M. Sands. *Cationic Polymerization (Cure Kinetics) of Model Epoxide Systems*, Ed. Army Research Laboratory, 2002

²⁷³ <http://slideplayer.es/slide/1105323/> [online]

²⁷⁴ Kwei, T.K., "Swelling of highly crosslinked network structure", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol 1, pp 2977-2988, 1963.

²⁷⁵ Schechter, L.; Wynstra, J.; Kurkky, R.P., "Glycidyl ether reactions with amines", *Industrial and Engineering Chemistry*, vol, 48, pp 94-97, 1956.

²⁷⁶ Bokare, U.M.; Gandhi, K.S., "Effect of simultaneous polyaddition reaction on the curing of epoxides", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol 18, pp 857-870, 1980.

²⁷⁷ C.W.Oatley, W.C.Nixon, R.F.W.Pease, "Scanning Electron Microscopy", *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol 21, pp 181-247, 1966

²⁷⁸ R. Reichelt, H. Peter W. ED, Spence, J. C. H., Scanning Electron Microscopy. 2007. ISBN 978-0-387-49762-4 Science of Microscopy, 133-272

²⁷⁹ D.B. Williams, C. Barry Carter., "Transmission Electron Microscopy.The Transmission Electron Microscope", 2009, ISBN 978-0-387-76501-3, 3-17.

²⁸⁰ R.M. Jones, *Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures, and Mie theory*. American Laboratory, January 2003

²⁸¹ Ferrari, A.C "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Communications* vol 143, pp 47-57,2007

-
- ²⁸² Tuinstra and Koenig, "Raman spectrum of graphite", *Journal of Chemical Physics*, vol 53, pp 1126-1130, 1970.
- ²⁸³ Ferrari, A.C.; Basko, D.M. "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene", *Nature Nanotechnology*, vol 8, pp 235-246, 2013.
- ²⁸⁴ Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K., "Raman spectrum of graphene and graphene layers", *Physical Review Letter*, vol 97, pp 187401, 2006.
- ²⁸⁵ "Raman Spectra and X-Ray Diffraction Patterns of Carbon Nanotubes Prepared by Hydrogen Arc Discharge". *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 37, pp 37, 4846-4849, 1998
- ²⁸⁶ K. N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay and R. Car., "Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets", *Nano Lett.*, vol 8, pp, 36-41, 2008
- ²⁸⁷ Eigler S., Dotzer C. and Hirsch A., "Visualization of defect densities in reduced graphene oxide", *Carbon*, vol 50, pp 3666, 2012
- ²⁸⁸ King et al, "A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives", *Scientific Reports*, vol 6, 2016
- ²⁸⁹ Nemanich, R. J. & Solin, S. A., "First and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite", *Phys. Rev. B.*, vol 20, pp 392-401, 1979
- ²⁹⁰ K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L.G. Cançado, M.A. Pimenta, A. Jorio, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size" *Chem Phys Lett*, vol 427, pp 117-121, 2006
- ²⁹¹ L.G. Cançado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, and A. C. Ferrari, "Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies", *Nano Lett*, vol 11 (8), pp, 3190-3196, 2011
- ²⁹² Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Martins Ferreira, E. H.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, "Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene" *A. Carbon* 2010, vol 48, pp 1592-1597
- ²⁹³ A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov and C. Casiraghi, "Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy", *Nano Lett.*, vol 12 (8), pp 3925-3930, 2012
- ²⁹⁴ R. Beams, L.G. Cancado and L. Novotny, "Raman characterization of defects and dopants in graphene", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 27, pp 083002, 2015
- ²⁹⁵ L. G. Cançado, K. Takai, and T. Enoki., "General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy". *Applied Physics Letters*, vol 88, pp 163106, 2006.
- ²⁹⁶ E. van Overbeke, V. Carlier, J. Devaux, J.T. Carter, P.T. McGrail, R. Legras, "The use of Raman spectroscopy to study the reaction between an amine-terminated thermoplastic and epoxy resins", *Polymer*, vol 41, pp 8241-8245, 2000.
- ²⁹⁷ J. M. Martín Martínez, "Adsorción física de gases y vapores por carbones"; ISBN: 84-86809-33-9
- ²⁹⁸ S. Gadipelli, Z. Xiao Guo "Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation", *Progress in Materials Science*, vol 69, pp 1-60, 2015
- ²⁹⁹ F. Guo, M. Creighton, Y. Chen, R. Hurt, I. Külaots, "Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials", *Carbon*, vol 66, pp 476-484, 2014
- ³⁰⁰ Zhang, R.; Zhang, B.; Shuqing Sun, S., "Preparation of high-quality graphene with a large-size by sonication-free liquid-phase exfoliation of graphite with a new mechanism", *RSC Advances*, vol 5, pp 44783-44791, 2015.
- ³⁰¹ Seresht, R.J.; Jahanshahi, M.; Rashidi, A.; Ghoreyshi, A.A. "Synthesis and characterization of graphene nanosheets with high surface area and nano-porous structure", *Applied Surface Science*, vol 276, pp 672-681, 2013.
- ³⁰² Miguel A. Peña. *XPS en el estudio de materiales inorgánicos*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC; disponible en <http://www.icp.csic.es/>

- ³⁰³ W. De La Cruz H., *Espectroscopía de electrones fotoemitidos (X-ray Photoelectron Spectroscopy)*, disponible en https://www.cnyn.unam.mx/~wencel/Cursos/XPS/XPS_CICATA_Altamira.pdf
- ³⁰⁴ R. Rozada, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J.M.D. Tascón, "Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization", *Nano Research*, vol 6 (3), pp 216–233, 2013
- ³⁰⁵ Skoog, Holler y Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Ed. Cengage Learning, 6ª edición, 2008 ISBN 13-978-607-481-390-6.
- ³⁰⁶ L. Li, X. Yao, H. Li, Z. Liu, W. Ma, X. Liang, "Thermal Stability of Oxygen-Containing Functional Groups on Activated Carbon Surfaces in a Thermal Oxidative Environment", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 47 (1), pp. 21–27, 2014.
- ³⁰⁷ M. Shtein, I. Pri-Bar, M. Varenik, O. Regev., "Characterization of Graphene-Nanoplatelets Structure via Thermogravimetry", *Anal. Chem.*, vol 87 (8), pp 4076–4080, 2015.
- ³⁰⁸ B. Stuart., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB), 2004
- ³⁰⁹ M. J. Ariza, *Materiales Industriales, Ingeniería Técnica Industrial – Mecánica*, Departamento de Física Aplicada, CITE II-A, 2.12
- ³¹⁰ J.L. Vázquez Gutiérrez, "Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo", Universidad Politécnica de Valencia, 2007
- ³¹¹ http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/electromagnetismo_electricidad_definiciones.htm [online]
- ³¹² Fourier, J.B.J., "Théorie analytique de la chaleur", Paris 1822; ISBN 2-87647-046-2
- ³¹³ <http://www.inoxpa.com> [online]
- ³¹⁴ E. Pretsch, P. Büllmann, C. Affolter, A. Herrera y R. Martínez, "Determinación estructural de compuestos orgánicos", Ed MASSON. ISBN 84-458-1215-7.
- ³¹⁵ Y. Shen et al, "Structural evolution of functionalized graphene sheets during solvothermal reduction", *Carbon*, vol 56, pp , 2013
- ³¹⁶ J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li, G. Shi, "High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process", *Carbon*, vol 81, pp 826-834, 2015
- ³¹⁷ S. Colonna, M.M. Bernal, G. Gavoci, J. Gomez, C. Novara, G. Saracco, A. Fina, "Effect of processing conditions on the thermal and electrical conductivity of poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared via ring-opening polymerization". *Materials and Design*, vol 119, pp 124–132, 2017.
- ³¹⁸ E. Parodi, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, Structure-property relations for polyamide, poster. PolymerTechnology.
- ³¹⁹ M. Nandakumar Kalarikkal, S. Thomas, R. Mishra, *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*,. Ed. Woodhead Publishing, ISBN 0081019912, 2017.
- ³²⁰ J. Tung, R.K. Gupta, G.P. Simon, G.H. Edward, S.N. Bhattachary, "Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites", *Polymer*, vol 46, pp 10405–10418, 2005
- ³²¹ Durai Prabhakaran R.T., Pillai S., Charca S., Oshkovr S.A., Knudsen H., Løgstrup Andersen T., Ilsted Bech J., Thybo Thomsen O., Lilholt H., "Mechanical characterization and fractography of glass fiber/polyamide (PA6) composites", *Polymer Composites*, vol 36 (5), pp 834–853, 2015
- ³²² Chow W.S.,. Mohd Ishak Z.A., "Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites", *Express Polymer Letters*, vol 1, (2), pp 77–83, 2007.
- ³²³ D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, "Morphology of mesophase and crystals of polyamide 6 prepared in a fast scanning chip calorimeter", *Polymer*, vol 53 (18), pp 3994-4001, 2012

- ³²⁴ Thanh T.D., Kapralkova L., Hromadkova J. and Kelnar I., "Investigations for Thermal and Electrical Conductivity of ABS-Graphene Blended Prototypes", *Eur. Polym. J.*, vol 50, pp 39-45, 2014
- ³²⁵ UL 94, *the Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing*, 2013.
- ³²⁶ S. Zhou, L. Yu, X. Song, J. Chang, H. Zou, M. Liang, "Preparation of Highly Thermally Conducting Polyamide 6/Graphite Composites via Low-Temperature In Situ Expansion" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 131 (1), pp 39596-39606, 2014.
- ³²⁷ Levchik, S.V.; Weil, E.D. "Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons". *Polym. Int.*, vol 49, pp 1033-1073, 2000.
- ³²⁸ M. Coquelle, S. Duquesne, M. Casetta, J. Sun, X. Gu, S. Zhang and S. Bourbigot, "Flame Retardancy of PA6 Using a Guanidine Sulfamate/Melamine Polyphosphate Mixture", *Polymers*, vol 7(2), pp 316-332, 2015
- ³²⁹ Wu H., Feng L., Jiang A. and Zhang B., "Effect of the processing of injection-molded, carbon black-filled polymer composites on resistivity", *Polymer Journal*, vol 43, pp 930-936, 2011
- ³³⁰ Young W.B., "Effect of process parameters on injection compression molding of pickup lens", *Applied Mathematical Modelling*, vol 29, pp 955-971, 2005.
- ³³¹ E. O. Sork and N. I. Basov., "Effective viscosity of epoxy compounds under processing conditions", *Mekhanika Polimerov*, vol 4 (8), pp 570-572, 1968.
- ³³² Jonscher A. K., "The 'universal' dielectric response", *Nature*, vol 267, 673-679, 1977
- ³³³ J. Saji, A. Khare, S.P. Mahapatra, "Relaxation behavior of nanographite-reinforced silicon elastomer nanocomposites", *High Performance Polymers*, vol 28 (1), 2016
- ³³⁴ Tuncer E., "Geometrical Description in Binary Composites and Spectral Density Representation", *Materials*, vol 3, pp 585-613, 2010
- ³³⁵ B. M. Greenhoe, M. K. Hassan, J. S. Wiggins and K. A. Mauritz, "Universal power law behavior of the AC conductivity versus frequency of agglomerate morphologies in conductive carbon nanotube-reinforced epoxy networks", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol 54, pp 1918-1923, 2016
- ³³⁶ J. M. Tour et al, "Composites of Graphene Nanoribbon Stacks and Epoxy for Joule Heating and Deicing of Surfaces", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 8 (5), pp 3551-3556, 2016
- ³³⁷ A. T. Chien, S. Cho, Y. Joshi, S. Kumar, "Electrical Conductivity and Joule Heating of Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fibers", *Polymer*, vol 55, pp 6896 - 6905, 2014.
- ³³⁸ Fernandez M., Landa M., Muñoz M.E., and Santamaría A., "Tackiness of an electrically conducting polyurethane-nanotube nanocomposite" *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol 30, pp 609, 2010
- ³³⁹ Papatthanassiou A. N., Mykhailiv O., Echegoyen L., Sakellis I. and Plonska-Brzezinska M.E., "Electric properties of carbon nano-onion/polyaniline composites: a combined electric modulus and ac conductivity study", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol 49, pp 285305, 2016
- ³⁴⁰ Arillo M. A., Gómez J., López M. L., Pico C. and Veiga M. L., "Structural and electrical characterization of new materials with perovskite structure", *Solid State Ionics*, vol 95, pp 241-248, 1997
- ³⁴¹ Arillo M. A., Gómez J., López M. L., Pico C. and Veiga M. L., "Structural characterization and properties of the perovskite (NaLa)(MW)O₆ (M = Co, Ni): Two new members in the group-subgroup relations for the perovskite-type structures", *J. Mater. Chem.*, vol 7, pp 801-805, 1997
- ³⁴² Charmant J. P. H., Fornies J., Gómez J., Lalinde E., Merino R. I., Moreno M. T. and Orpen A., "Synthesis and Electrical and Optical Properties of [PtTi₂-xLi_x(C₆F₅)₂(CtCPh)₂] (x = 0, 1)" *Organometallics*, vol 22, pp 652, 2003
- ³⁴³ Psarras G. C., "Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites", *Composites Part A*, vol 37, pp 1545-1553, 2006

- ³⁴⁴ Papathanassiou A. N., Sakellis I. and Grammatikakis J., "Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks", *Appl. Phys. Lett.*, vol 91, pp 122911, 2007
- ³⁴⁵ Bowen C. R. and Almond D. P., "Anomalous power law dispersions in ac conductivity and permittivity shown to be characteristics of microstructural electrical networks", *Phys. Rev. Lett.*, vol 92, pp 157601, 2004
- ³⁴⁶ Dyre J. C. and Schroeder T. B., "Universality of ac conduction in disordered solids" *Rev. Mod. Phys.*, vol 72, pp 873-892, 2000
- ³⁴⁷ Bowen C. R. and Almond D. P., "Modelling the 'universal' dielectric response in heterogeneous materials using microstructural electrical networks", *Mater. Sci. Technol.*, vol 22, pp 719-724, 2006
- ³⁴⁸ Cui P., Lee J., Hwang E. and Lee H., "One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures", *Chem. Commun.*, vol 47, pp 12370, 2011
- ³⁴⁹ Jing X., Mi H. Y., Salick M. R., Peng X. F. and Turng L. S., "Preparation of thermoplastic polyurethane/graphene oxide composite scaffolds by thermally induced phase separation", *Polym. Compos.*, vol 35 (7), pp 1408-1417, 2014
- ³⁵⁰ Verma M., Chauhan S.S., Dhawan S.K. and Choudahary V., "Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations", *Composites Part B.*, vol 120, pp 118-127, 2017
- ³⁵¹ Bansala T., Joshi M., Mukhopadhyay S., Doong S. and Chaudhary M., "Electrically conducting graphene-based polyurethane nanocomposites for microwave shielding applications in the Ku band", *J. Mater Sci.*, vol 52, pp 1546, 2017
- ³⁵² Kim H., Miura Y. and Macosko C.W., "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity", *Chem. Mater.*, vol 22, pp 3441-50, 2010
- ³⁵³ Nguyen D. A., Lee Y. R., Raghu A. V., Jeong H. M., Shin C. M. and Kim B. K., "Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet", *Polym. Int.*, vol 58 (4), pp 412-417, 2009
- ³⁵⁴ Macdonald R., "Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models", *Solid State Ionics*, vol 133, pp 79-97, 2000
- ³⁵⁵ Panteny S., Stevens R. and Bowen C.R., "The Frequency Dependent Permittivity and AC Conductivity of Random Electrical Networks" *Ferroelectrics*, vol 319, pp 199-208, 2005
- ³⁵⁶ Cramer C., Brunklaus S., Ratai E. and Gao Y., "New mixed alkali effect in the ac conductivity of ion-conducting glasses." *Phys. Rev. Lett.*, vol 91, pp 266601, 2003
- ³⁵⁷ He L. and Tjong S.C., "Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution", *Nanoscale Research Letters*, vol 8, pp 132, 2013
- ³⁵⁸ Monti M., Rallini M., Puglia D., Peponi L. and Kenny J. M., "Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods", *Composites: Part A*, vol 46, pp 166, 2013
- ³⁵⁹ McNally T., Pötschke P., "Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications", (Woodhead Publishing) pp 198-202, 2011
- ³⁶⁰ Mott N. F. and Davis E., *Electronic Process in NonCrystalline Materials*, Ed. Clarendon, Oxford, 2nd edition, 1978
- ³⁶¹ Gomez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M., Mews A., Burghard M. and Kern K., "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets", *Nano Lett.*, vol 7, pp 3499-3503, 2007
- ³⁶² Cheah C. Y., Gómez-Navarro C., Jaurigue L. C. and Kaiser A. B., "Conductance of partially disordered graphene: crossover from temperature-dependent to field-dependent variable-range hopping", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol 25, pp 465303, 2013
- ³⁶³ Zarate-Triviño, D.G et al, "The effect of CNT functionalization on electrical and relaxation phenomena in MWCNT/chitosan composites", *Materials Chemistry and Physics*, vol 155, pp 252-261, 2015

³⁶⁴ M. J. Jiang, Z. M. Dang, M. Bozlar, F. Miomandre and J. Ba, "Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites", *Journal of Applied Physics*, vol 106, pp 084902, 2009

³⁶⁵ J. Breczko, K. Winkler, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Villalta-Cerdas and I. Echegoyen, "Electrochemical properties of composites containing small carbon nanonions and solid polyelectrolytes", *J. Mater. Chem.*, vol 20, pp 7761-7768, 2010