



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFITO
INTERCALADO Y SU INCORPORACIÓN EN UNA
MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIPROPILENO PARA
OBTENER UN MATERIAL COMPUESTO**

Tesis que presenta
LUIS SANTIAGO SOLÍS MÉNDEZ

En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México

Noviembre, 2015

DECLARACION DE PROPIEDAD

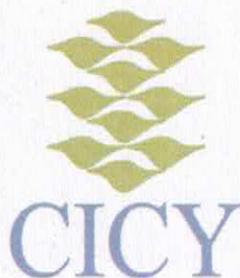
Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 26 de Noviembre de 2015



I.Q.I. Luis Santiago Solís Méndez

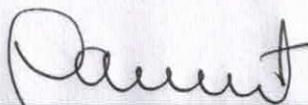
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS.*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de LUIS SANTIAGO SOLÍS MÉNDEZ titulado OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFITO INTERCALADO Y SU INCORPORACIÓN EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIPROPILENO PARA OBTENER UN MATERIAL COMPUESTO fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación "Materiales Compuestos y Nanomateriales" del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón, perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 26 de Noviembre de 2015

Agradecimientos

Primeramente al **CONACyT**, por otorgarme la beca No. 510741 la cual fue fundamental para la realización de mis estudios de maestría.

A mis asesores, **Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón**, **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán** y **Dra. Mildred Quintana Ruiz**, por todo el trabajo realizado de seguimiento y orientación en mi formación académica durante el desarrollo del proyecto de investigación.

A los integrantes del comité revisor: **Dra. Beatriz Escobar Morales** y **Dr. Cristian Carrera Figueiras**, por sus aportaciones realizadas en la revisión de este trabajo.

A la **Dra. Patricia Quintana** por el acceso al LANNBIO y al **M.C. Daniel Aguilar Treviño** por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas. Los análisis por difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt), Cinvestav-IPN. Unidad Mérida.

Al **Dr. Pascual Bartolo Pérez** por el acceso al Laboratorio de Análisis de Superficies, Cinvestav-IPN Unidad Mérida, donde se realizaron los estudios de espectroscopía de emisión de electrones.

Al **Dr. Francis Avilés Cetina** por haber proporcionado el equipo para medir la conductividad eléctrica del material compuesto. También, al **Dr. Alejandro May Pat** por el soporte técnico en las mediciones eléctricas.

Al **M.C. Carlos Vidal Cupul Manzano** por la capacitación brindada para el uso de los equipos del Laboratorio de Procesamiento del CICY.

Al **M.C. Javier Iván Cauich Cupul** por la capacitación brindada de la Máquina de Pruebas Universales Shimadzu AGS-X, instalada en el

Laboratorio de Mecánica de Materiales, y también por toda su disposición para resolver cualquier inquietud al respecto.

Al **Q.I. Santiago Duarte Aranda** por su valiosa y amable disposición para realizar análisis en el Microscopio Electrónico de Barrido.

A la **Q.I. Rossana Faride Vargas Coronado**, por su valiosa y amable disposición para realizar pruebas de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier y por todas las facilidades otorgadas en el Laboratorio de Química del CICY.

A mis amigos y compañeros de generación quienes aportaron ideas o cooperaron en el desarrollo del proyecto, en especial al **M.C. David Cisneros, Ing. Carlos Díaz, Ing. Iván Méndez, I.Q. Milton Jiménez** y la **I.Q. Priscila Collí**.

A mis compañeros de generación, por todos los momentos de apoyo académico brindados durante la realización del proyecto. También, por los momentos de sano esparcimiento durante toda la maestría.

Agradezco también a mis padres, **Luis Enrique Solís Rodríguez** y **Jacinta Teresa Méndez Soberanis**, por todo el esfuerzo, apoyo y confianza que me brindaron para poder realizar los estudios de la maestría. Sin duda, su apoyo ha sido muy importante para alcanzar esta meta profesional.

A mi hermana **Lourdes Marisol Solís Méndez** y su esposo **Edgar Pou Chaparro**, por estar siempre al pendiente de mis actividades académicas y por acompañarme en los momentos difíciles vividos en la familia.

A **Nelly Raquel Serrano Herrera**, que ha estado en todo momento al pendiente de mi formación, apoyándome en cada una de las decisiones que he tomado durante la maestría. Muchas gracias por estar siempre a mi lado.

Índice

Índice	iv
Listado de Tablas	vi
Listado de Figuras	vii
Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Planteamiento del problema	5
Justificación	7
Capítulo 1 Antecedentes	10
1.1. Materiales Compuestos	10
1.2. Nanocompuestos de matriz polimérica.....	11
1.3. Grafito	12
1.4. Grafeno	13
1.5. Materiales compuestos con grafeno.....	15
1.6. Obtención de óxido de grafito.....	16
1.7. Funcionalización de grafeno	20
1.8. Modificación superficial con amina	20
1.9. Obtención de nanocompuestos mediante mezclado en fundido	22
Capítulo 2 Hipótesis y objetivo	24
2.1. Hipótesis.	24
2.2. Objetivos.....	24
<i>Objetivo General</i>	24
<i>Objetivos Específicos</i>	24
Capítulo 3 Materiales y Métodos Experimentales.....	25
3.1. Materias Primas	25
3.2. Procedimiento para la obtención de óxido de grafito	26
3.3. Funcionalización del óxido de grafito con dodecilamina	28
3.4. Mezclado en fundido de los materiales compuesto PP/Grafito y PP/GODA ..	29
3.5. Moldeo por compresión del material compuesto PP/Grafito o PP/GODA	30
3.6. Caracterización de los materiales.....	31

3.6.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersada (EDX).....	31
3.6.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	32
3.6.3	Espectroscopía Raman.....	32
3.6.4	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA)	33
3.6.5	Difracción de rayos X (XRD).....	33
3.6.6	Caracterización mecánica.....	34
3.6.7	Caracterización eléctrica.....	35
3.6.8	Microscopía de transmisión de electrones (TEM).....	36
Capítulo 4 Resultados y Discusión.....		37
4.1.	Morfología de las partículas conductoras y composición elemental	37
4.2.	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.3.	Espectroscopia Raman	48
4.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA).....	51
4.5.	Difracción de Rayos X (XRD).....	62
4.6.	Pruebas Mecánicas a Tensión	68
4.7.	Caracterización Eléctrica	71
4.8.	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	73
Capítulo 5 Conclusiones y Observaciones		81
Capítulo 6 Bibliografía		83
Capítulo 7 ANEXOS		89
Anexo 1. XPS		89
Anexo 2. Ensayos de Tensión.....		91
Anexo 3. Imágenes TEM		95

Listado de Tablas

Tabla 1-1. Métodos de oxidación del grafito.....	19
Tabla 3-1. Hoja técnica del polipropileno Valtec HP423M.....	26
Tabla 3-2. Formulaciones de los materiales compuestos	30
Tabla 3-3. Dimensiones características de la Probeta Tipo IV de la norma ASTM D-638-03 [55]	35
Tabla 4-1. Composición de GO obtenido por EDX	43
Tabla 4-2. Composición de GODA obtenido por EDX	44
Tabla 4-3. Composición (% atómico)de GO y GODA obtenido por el análisis XPS general	54
Tabla 4-4. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro C1s de GO	55
Tabla 4-5. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro O1s de GO.....	56
Tabla 4-6. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro S2p de GO	58
Tabla 4-7. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro C1s de GODA	59
Tabla 4-8. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro S2p de GODA	60
Tabla 4-9. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro N1s de GODA	62
Tabla 4-10. Parámetros obtenidos con la Ley de Bragg y la Ecuación de Scherrer.....	65
Tabla 4-11. Propiedades Mecánicas a Tensión	71

Listado de Figuras

Figura 1-1. Representación de la estructura cristalina del grafito [22].	13
Figura 1-2. Representación de una lámina de grafeno (superior izquierda), estructura del grafito (superior derecha), nanotubo de carbono (inferior izquierda) y del fulereno C ₆₀ (inferior derecha) [28].	14
Figura 1-3 Modelo simple del óxido de grafito [6]	17
Figura 1-4. Modelo de óxido de grafito propuesto por Papaianina & Savoskin (2013) [35]	18
Figura 1-5 Obtención de GO por el Método de Hummers. Comparativa entre tres posibles rutas de reacción [12].	19
Figura 1- 6. Tipos de Funcionalización en una lámina de grafeno [6]: a).del borde, b) del plano basal c) adsorción no covalente en el plano basal d) asimétrica del plano basal e) autoensamblado de las hojas.	20
Figura 1-7. Modelo teórico del GO funcionalizado con una amina [39]	21
Figura 3-1. Mezcla de grafito y ácidos. En la imagen de la izquierda se muestra el momento inmediato en que fue depositado el KMnO ₄ . En la imagen de la derecha se observa la mezcla después de 14 horas de reacción.	27
Figura 3-2. Material de grafito después de ser lavado y centrifugado. Se observa una fase viscosa de color amarillo, que es el óxido de grafito, y una fase líquida, que es la mezcla de lavado y el KMnO ₄ no reaccionante.	28
Figura 3-3. Probeta Tipo IV de la norma ASTM D-638-03 [55].	34
Figura 3-4. Probetas circulares usadas para medir la resistencia volumétrica.	35
Figura 4-1. Micrografía SEM del Grafito.	38
Figura 4-2. Micrografía 1 del GO en polvo.	39
Figura 4-3. Micrografía 2 del GO en polvo.	39
Figura 4-4. Micrografía 3 del GO en polvo.	40
Figura 4-5. Micrografía 4 del GO en polvo.	40
Figura 4-6. Micrografía de GO en solución	41
Figura 4-7. Micrografía de GODA	42
Figura 4-8. Espectro EDX de GO.	43
Figura 4-9. Espectro EDX de GODA.	44
Figura 4-10. Esquema de la reacción de Funcionalización del GO con una Amina Primaria [57].	47
Figura 4-11. Espectros FTIR de G, GO y GODA	47
Figura 4- 12. Espectros Raman del G, GO y GODA, obtenidos en Cinvestav (Unidad Mérida)	50
Figura 4-13. Espectro Raman del GO y GODA obtenido en el Laboratorio del CICY.	51
Figura 4-14. Espectro XPS general de GO y GODA.	54
Figura 4-15. Espectro XPS (alta resolución) del pico C1s de GO.	55
Figura 4-16. Espectro XPS (alta resolución) del pico O1s de GO.	56

Figura 4- 17. Espectro XPS (alta resolución) del pico S2p de GO	57
Figura 4-18. Espectro XPS (alta resolución) del pico C1s de GODA.....	59
Figura 4-19. Espectro XPS (alta resolución) del pico O1s de GODA.	60
Figura 4-20. Espectro XPS (alta resolución) del pico N1s de GODA.	62
Figura 4-21. Difractograma comparativo de los materiales G, GO y GODA.	64
Figura 4-22. Difractograma comparativo de PP/GODA	67
Figura 4-23. Curvas Vs de los materiales mezclados.	69
Figura 4-24. Diagrama de desviación de las Resistividades Volumétricas de los materiales compuestos.....	72
Figura 4-25. Imágenes TEM de GO.	74
Figura 4-26. Imágenes TEM de GODA.	75
Figura 4-27. Imágenes TEM del PP-GODA1	77
Figura 4-28. Imágenes TEM del PP-GODA2	78
Figura 4-29. Imágenes TEM del PP-GODA3	79
Figura 7-1. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico C1s del GO.....	89
Figura 7-2. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico O1s del GO.....	90
Figura 7-3. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico S2p del GO.....	90
Figura 7-4. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico C1s del GODA. 90	
Figura 7-5. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico O1s del GODA. 91	
Figura 7-6. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico N1s de GODA. . 91	
Figura 7-7. Curvas Vs de PP.....	92
Figura 7-8. Curvas Vs de PP-G1	92
Figura 7-9. Curvas Vs de PP-G2	92
Figura 7-10 Curvas Vs de PP-G3	93
Figura 7-11. Curvas Vs de PP-GODA1.....	93
Figura 7-12. Curvas Vs de PP-GODA2.....	94
Figura 7-13. Curvas Vs de PP-GODA3.....	94
Figura 7-14. Imágenes TEM del PP-GODA1	95
Figura 7-15. Imágenes TEM del PP-GODA2	95
Figura 7-16. Imágenes TEM del PP-GODA2	96
Figura 7-17. Imágenes TEM del PP-GODA2	96
Figura 7-18. Imágenes TEM del PP-GODA2	96
Figura 7-19. Imágenes TEM del PP-GODA3	97
Figura 7-20. Imágenes TEM del PP-GODA3	97
Figura 7-21. Imágenes TEM del PP-GODA3	98

Resumen

En este trabajo se oxidó grafito para obtener óxido de grafeno, y posteriormente este material fue funcionalizado con dodecilamina para separar las láminas de grafeno, reconstituir la estructura del mismo y promover adhesión entre éstas y la matriz de PP. Se caracterizó el material oxidado y funcionalizado con espectroscopia Raman, FTIR, EDX y XPS; también, se realizaron estudios de XRD, SEM y TEM. El material funcionalizado y grafito se incorporaron por separado en una matriz modelo de PP mediante mezclado en fundido y se realizaron pruebas mecánicas y conductividad eléctrica a los compuestos con diferente concentración del grafito oxidado-funcionalizado y grafito. Los resultados de las espectroscopias demuestran la oxidación del grafito y funcionalización del óxido de grafeno. Los resultados de rayos X sugieren que hubo separación de las láminas de grafeno, y las imágenes SEM y TEM demuestran que el grafito se expandió y exfolió. El material intercalado conservó su estado expandido después de ser mezclado con PP; sin embargo, la distribución de los agregados de este material fue deficiente. El módulo elástico y la resistencia mecánica de los materiales compuestos con óxido de grafeno intercalado disminuyeron en baja proporción y aumentó la deformación a la rotura con el contenido del material intercalado. La conductividad eléctrica no presentó cambios observables en función al contenido del óxido de grafeno intercalado.

Abstract

The aim of this work was to obtain graphene oxide through the oxidation of graphite; the former was subsequently functionalized with dodecylamine in order to split the graphene layers, to reduce the graphene oxide and to promote adhesion among the graphene and polymer matrix. The characterization of the oxidized and functionalized materials was performed by Raman Spectroscopy, FTIR, EDX and XPS, along with XRD, SEM and TEM analysis techniques. The oxidized-functionalized material and graphite were incorporated separately into a model polymer matrix (polypropylene) at different concentrations by melt mixing method. Tensile mechanical properties and electrical conductivity were determined to the composites. The spectroscopic results showed that graphite was oxidized and graphene oxide was functionalized. X-rays results suggested the separation of graphene layers, SEM and TEM micrographs showed that graphite material was expanded and exfoliated. The degree of intercalation of graphene material was preserved after composite processing; however, the filler distribution was poor. Tensile strength and elastic modulus slightly decreased and strain at break increased with the amount of intercalated graphene oxide in the polymer matrix. PP electrical conductivity did not show any changes with the amount of graphene oxide in the mixtures.

Introducción

En la actualidad, la humanidad se encuentra rodeada de gran cantidad de polímeros en su vida cotidiana [1]. Muchos de ellos tienen materiales de relleno o de refuerzo que se encargan de modificar las características originales del polímero, otorgándoles propiedades diferentes de acuerdo a la aplicación específica [2, 3]. A los materiales conformados por dos o más constituyentes con el fin de combinar o mejorar las propiedades de sus precursores se les denomina materiales compuestos [3, 4].

Por otro lado, el grafeno, un material descubierto, aislado y estudiado desde el 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov (Premios Nobel de Física en el 2010), tiene el potencial de funcionar como un refuerzo en una matriz polimérica y como carga conductora. Por sus características inherentes, el grafeno puede otorgar propiedades de conducción eléctrica y térmica a los compuestos poliméricos que lo contienen, con probables aplicaciones en la industria electrónica [5-8].

El grafeno es una lámina formada por átomos de carbono dispuestos en arreglos hexagonales (tipo panal de abeja) unidos por enlaces con tipo de hibridación sp^2 con un espesor de un átomo, que no forma parte de un material de carbono, pero que se encuentra libremente suspendida o adherida sobre un sustrato externo [5, 9-11]. Sin embargo, uno de los inconvenientes que presenta el uso generalizado del grafeno es la capacidad reducida de producción a gran escala. Aunque se están haciendo esfuerzos para superar esta limitación alrededor del mundo [12].

Existe una gama de materiales compuestos que utilizan partículas (tubos, láminas, varillas, esferas, entre otras formas) que tengan una o más dimensiones en el orden nanométrico (1-100 nm), a los cuales se les conoce como Nanocompuestos. Estos tienen la ventaja de utilizar menor cantidad

de material de relleno o refuerzo que los materiales compuestos convencionales, y pueden presentar propiedades iguales, superiores e inclusive nuevas propiedades para un material polimérico [7, 13].

En el presente trabajo se obtuvo un material nanométrico a base de carbono (nano-hojuelas de grafito o grafito expandido [9]) mediante la oxidación de grafito, esta reacción promueve la intercalación de grupos funcionales reactivos en la superficie del grafeno o en los bordes del mismo. Seguidamente, se funcionalizó con dodecilamina con el fin de reducir químicamente la superficie, promover la re-grafitización del material y adherencia en la interfase. Este último se incorporó en una matriz de polipropileno usando la técnica de mezclado en fundido a diferentes concentraciones del relleno nanométrico (0.5 - 2 % en peso). Los materiales intermedios obtenidos (óxido de grafito y óxido de grafito funcionalizado con dodecilamina) se caracterizaron por métodos analíticos instrumentales (FTIR, Raman, SEM, EDX, XPS, y XRD). Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión, la resistividad eléctrica y la morfología de las partículas en la matriz polimérica mediante TEM.

Planteamiento del problema

Existen varios factores que pueden interferir en la efectividad del grafeno como nanorelleno en una matriz polimérica. Uno de los principales factores es la pobre adhesión interfacial entre las nanopartículas y el polímero debido a la ausencia de interacciones fuertes (por ejemplo enlaces covalentes y puentes de hidrógeno) entre los componentes. Otro obstáculo es la enorme fuerza de atracción promovida por las fuerzas de van der Waals entre los planos de grafeno en las partículas derivadas del grafito (por ejemplo micro-hojuelas de grafito, nano-hojuelas de grafito, o grafito expandido). Este hecho reduce la eficiencia para la transferencia de la carga mecánica, dando como resultado propiedades mecánicas pobres [7]. Otro factor es la presencia de defectos (como son la presencia de grupos funcionales como carboxilos, carbonilos, hidroxilos o epóxidos) sobre la estructura del grafeno producidas durante el proceso de oxidación, este último es un paso intermedio para la exfoliación del grafeno por métodos químicos. Los cambios en la estructura pueden interferir sobre las propiedades mecánicas y eléctricas del nanorelleno. Es aconsejable usar procesos de purificación o métodos de exfoliación menos agresivos [7,12].

Para que el grafeno pueda tener un buen desempeño como refuerzo mecánico, éste debe exfoliarse en capas muy delgadas (de tamaño nanométrico) que aumenten su área específica y en consecuencia que mejore la interfase del material compuesto. Sin embargo, el incremento en el área no es de utilidad si no se tiene la misma naturaleza entre las fases (ambos hidrofóbicos o hidrofílicos). La vía química de obtención de grafeno se efectúa mediante la oxidación del grafito, ocasionando la intercalación de grupos funcionales que tengan el potencial de reaccionar con algún otro grupo funcional reactivo. El grafito entonces cambia su naturaleza hidrofóbica por hidrofílica y disminuye sus propiedades de

conducción. Un primer paso para la expansión/exfoliación del grafito se origina de esta manera. Se eligió esta vía por ser la que promete en un futuro no muy lejano su implementación a gran escala; sin embargo, debe cuidarse la agresividad de los reactivos utilizados para no dañar en exceso la superficie. La afinidad de las superficies se consigue mediante el uso de agentes compatibilizantes o de reactivos que funcionalicen la superficie. La incorporación de una amina alifática ocasiona que el material se expanda aún más y que se recupere parte de la naturaleza hidrofóbica y sus propiedades de conducción.

Justificación

El grafito, la forma de carbono más estable termodinámicamente, ha sido investigado exhaustivamente en las décadas pasadas debido a su estructura única constituida por un apilamiento de capas que lo hace un material anisotrópico. Este material, naturalmente abundante, es bien conocido por su rigidez y conductividad eléctrica y térmica, lo que ofrece el potencial para ser utilizado como refuerzo en materiales poliméricos a un costo atractivo. La alta conductividad eléctrica ($\sim 10^4$ S/cm a temperatura ambiente) hace del grafito un aditivo atractivo para fabricar compuestos poliméricos conductores [14]

Debe de notarse que los polvos de grafito convencional son hojuelas de grosor micrométrico. Las propiedades de conducción eléctrica y térmica de un compuesto polimérico aumentan con el incremento en la concentración de grafito, el contenido máximo de grafito está seriamente limitado por las propiedades mecánicas del compuesto final. Para producir un reforzamiento mecánico considerable en el material compuesto final, se espera que las capas de grafito sean exfoliadas en láminas delgadas, que posean una alta relación de aspecto y una gran área específica. Claramente, la transición del grosor de una capa del material de micrómetros a nanómetros, producirá un incremento en la relación área superficial/volumen por tres órdenes de magnitud. [14]

La fascinación con el grafeno no es solamente debida a sus propiedades eléctricas. El grafeno es interesante también debido a sus excelentes propiedades mecánicas, incluyendo el módulo de Young (~ 1100 GPa) y resistencia a la fractura (125 GPa), conductividad térmica cercana a los 5000 W/mK y una gran área específica (calculada por encima de 2630 m²/g), baja absorbencia óptica (2.3 %), baja densidad (< 1 g/cm) y flexibilidad inusual [6, 14]. Estas fascinantes propiedades hacen que el

grafeno sea un candidato potencial para aplicaciones en electrónica, tecnología de sensores, almacenamiento de energía, y como relleno o refuerzo para materiales compuestos [14, 15]. En particular, el grafeno es un candidato adecuado para aplicaciones en fuentes alternativas de energía, como en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, baterías de ion-litio, supercapacitores, entre otros, y en aplicaciones donde se requiere una alta relación área/volumen específico como en los catalizadores [7]

Se han desarrollado varias vías de producción del grafeno (el desprendimiento mecánico por cinta *Scotch*[®], la deposición química de vapor y crecimiento epitaxial, la reducción química del óxido de grafito, síntesis solvotérmica, exfoliación y reducción térmica, exfoliación en fase líquida por sonicación, entre otras [12, 14]. Sin embargo, para que el grafeno se utilice en alguna aplicación de ingeniería es necesario producirlo a escala masiva [15]. No todas las vías conducen a este objetivo, solamente en las que se tiene al óxido de grafito con tratamientos subsecuentes de reducción química tienen el potencial de lograrlo. En las otras vías se obtienen bajas cantidades de grafeno con gran pureza para aplicaciones específicas [12,14].

Desde el punto de vista de los materiales compuestos poliméricos, entre los diversos materiales de carbono, el grafeno es el más eficiente aditivo para un polímero reforzado, debido a todas las propiedades antes mencionadas [14].

Diversos tipos de materiales de grafito expandido o de grafeno que se han mezclado con materiales poliméricos, estos materiales de grafito le han otorgado a la matriz cambios en las propiedades de conducción eléctrica, conducción térmica o en sus propiedades mecánicas [16]. Normalmente, se pretende incrementar las propiedades eléctricas y térmicas, sin menoscabo de las propiedades mecánicas. Para lograrlo, se

debe de obtener un material derivado del grafito que tenga una naturaleza afín a la matriz.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Materiales Compuestos

Un material compuesto es una mezcla de dos o más componentes, los cuales son inmiscibles entre sí, que dan lugar a uno nuevo con propiedades características específicas. Los materiales compuestos deben de satisfacer tres criterios para designar a un material como un compuesto. Primero, los componentes tienen que estar presentes en una proporción razonable, es decir mayor al 5 %. Segundo, solamente se considera de esta manera cuando las fases constituyentes tienen diferentes propiedades, y por lo tanto las propiedades del compuesto son notablemente diferentes de las propiedades de los componentes. Tercero, ser un compuesto hecho por el hombre producido por una mezcla íntima y combinación de los componentes por diversos medios [4, 17].

Aún más, los materiales compuestos tienen fases en una escala microscópica separadas por una interface distinguible, y una de sus características principales es que las fases pueden ser identificadas por medios físicos. El constituyente que es continuo y se encuentra presente a menudo, pero no siempre, en la mayor cantidad en el material compuesto se denomina la matriz. Por lo general, las propiedades de la matriz se modifican al incorporar otros componentes para producir un material compuesto. Un material compuesto puede tener una matriz cerámica, metálica o polimérica [4, 17, 18].

El segundo componente es referido como la fase reforzadora o refuerzo, debido a que mejora o refuerza las propiedades mecánicas de la matriz. La geometría de la fase de refuerzo es uno de los parámetros más importantes para determinar la efectividad del reforzamiento. También el

segundo componente puede referirse como el relleno, si éste no incrementa o demerita las propiedades mecánicas de la matriz, pero le otorga alguna propiedad nueva al material compuesto. Normalmente, un relleno se utiliza para disminuir el costo final de un material o para impartirle propiedades especiales [4, 17, 19].

Numerosas características atractivas distinguen a los plásticos reforzados con fibra o materiales de refuerzo como materiales de ingeniería. Los más notables son: 1) la alta relación de resistencia al peso, 2) alta relación de módulo al peso, 3) bajo peso específico, 4) alta resistencia a la fatiga, 5) alta resistencia a la corrosión, aunque debe de hacerse notar que los polímeros son solubles en varios productos químicos; 6) baja expansión térmica, lo que conduce a una buena estabilidad dimensional, y 7) propiedades significativas de anisotropía [4, 17].

1.2. Nanocompuestos de matriz polimérica

En los nanocompuestos poliméricos, el material de refuerzo tiene por lo menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico. Estos materiales muestran un enorme potencial no solamente en términos de propiedades mecánicas, sino también en términos de propiedades térmicas, eléctricas, y ópticas, entre otras; y en general, a la baja fracción volumétrica de reforzamiento en la formulación. Las principales razones para el mejoramiento de las propiedades son 1) las propiedades del nano-refuerzo son considerablemente más altas que los refuerzos micrométricos y 2) a la alta relación del área superficial por volumen, la cual brinda una gran interacción interfacial con la matriz [20].

Generalmente, se considera que las nanopartículas son cierto número de átomos o moléculas, enlazados entre sí, con una dimensión característica menor a 100 nm. Las nanopartículas se pueden construir por ensamblaje de

átomos individuales o por subdivisión de materiales voluminosos. Las nanopartículas poseen propiedades únicas debido a que su tamaño es menor que las longitudes críticas que caracterizan a muchos fenómenos físicos. Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud crítica, una longitud de difusión térmica o por una longitud de dispersión, por ejemplo. Una definición práctica de nanopartícula podría ser un agregado de átomos entre 1 y 100 nm [13, 21]

1.3. Grafito

El carbono tiene la habilidad de formar diferentes tipos de enlaces no solamente consigo mismo sino también con una variedad de elementos. Puede enlazarse consigo mismo con uno, dos o tres enlaces y es capaz de formar una variedad casi infinita de cadenas, anillos, e interconectarse en una red tridimensional. Las formas cristalinas del carbono que encontramos normalmente a condiciones ambientales son el diamante y el grafito. Una tercera forma adicional de carbono, el fullereno, se reconoce como la tercera forma de carbono cristalino [5].

El grafito es un material naturalmente suave, se encuentra constituido por capas de carbono con hibridación sp^2 en forma de anillos planos hexagonales. Estas capas, llamadas grafeno, se encuentran separadas a 3.35 Å y la longitud de los enlaces sigma covalentes entre carbono-carbono dentro de las capas es de 1.42 Å (Figura 1-1). Además, los orbitales restantes son enlaces de tipo deslocalizados que se extienden perpendicularmente a los planos y dan lugar a débiles atracciones de van der Waals entre ellos [22].

La diferencia entre las fuerzas de unión paralelas y perpendiculares a los planos es responsable de las propiedades anisotrópicas del grafito como

la conductividad térmica, dureza, porosidad, conductividad eléctrica, los efectos de superficie, y reactividad química [5, 17, 22].

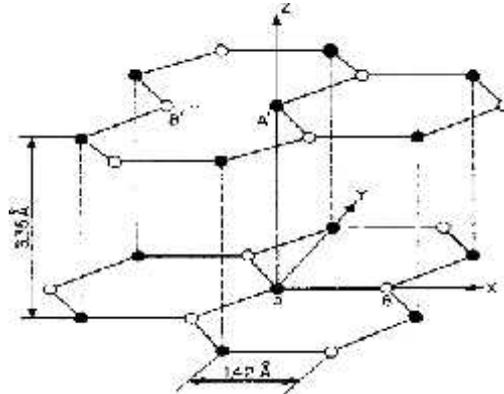


Figura 1-1. Representación de la estructura cristalina del grafito [22].

Según Chung [22], el grafito reacciona con muchas sustancias químicas; sin embargo, se puede clasificar en tres grupos de compuestos del grafito: compuestos de superficie, compuestos de sustitución y compuestos de intercalación. Los compuestos de intercalación son los más conocidos y se pueden clasificar en dos grupos: el primero, son los compuestos cuyos enlaces son covalentes (homopolares), como el óxido de grafito; y el segundo, son los compuestos cuyos enlaces son parcialmente iónicos (polares), como las sales de grafito.

1.4. Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono cuya estructura es esencialmente una capa simple de grafito de dos dimensiones (2D), con la forma de un enrejado hexagonal de átomos de carbono unidos por enlaces con una configuración sp^2 [5–7, 11, 12, 14, 23–26]. Se han publicado un conjunto de definiciones y nomenclaturas para referirse adecuada y específicamente a los compuestos que tienen en su estructura al grafeno en la revista “*Carbon*” [9].

Las hojuelas de grafito están hechas de láminas de grafeno; estas últimas constituye la base de las estructuras de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) [5, 27]. En la Figura 1-2 se muestran a algunas estructuras moleculares formadas por átomos de carbono.

El grafeno fue aislado en 2004 al desprender una capa de grafito en un pedazo de cinta adhesiva (Scotch®) y transferirla a un sustrato estable de SiO₂. El Premio Nobel en Física del 2010 fue otorgado a Geim y Novoselov por su investigación pionera sobre la estructura y propiedades del grafeno, y por la identificación de las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas superiores de esta lámina [5, 27].

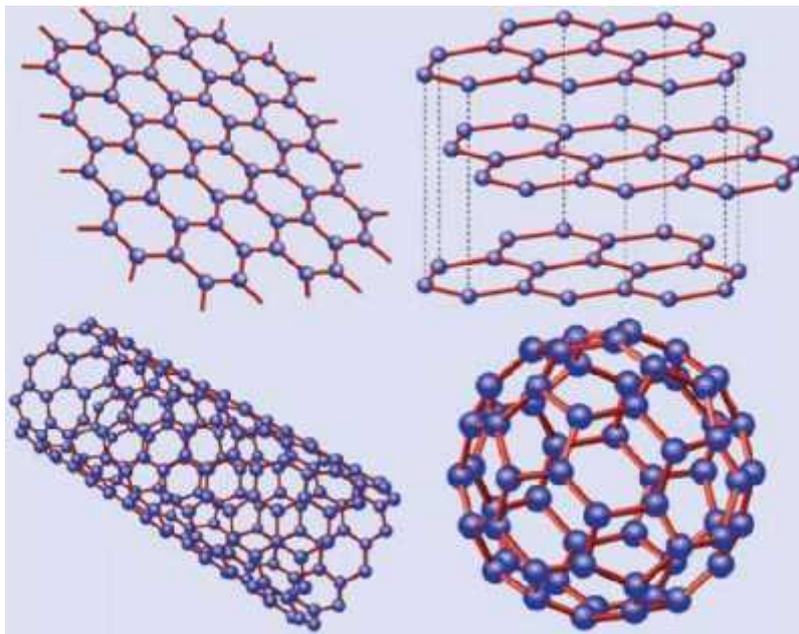


Figura 1-2. Representación de una lámina de grafeno (superior izquierda), estructura del grafito (superior derecha), nanotubo de carbono (inferior izquierda) y del fullereno C₆₀ (inferior derecha) [28].

Existen diferentes rutas de síntesis para la producción de grafeno. La exfoliación mecánica de grafito involucra la transferencia de capas de grafeno a una cinta adhesiva, la cual es posteriormente disuelta dejando una capa simple depositada en un sustrato [5, 6]. El siguiente método de producción de grafeno es por medio de epitaxia (crecimiento de la

superficie de un cristal por capas de su misma materia y estructura) partiendo de carburo de silicio a temperaturas superiores a los 1100 °C [5–7]. También, se ha sintetizado por deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) en delgadas láminas de cobre y níquel. Otra ruta es la exfoliación química del grafito, que puede producir especies derivadas como óxido de grafeno y fluoruro de grafeno, los cuales pueden convertirse a grafeno mediante la reducción química [5–7, 29]. Otras alternativas de producir grafeno son mediante el uso de molino de bolas, sonicación e intercalación [6], expansión térmica y oxidación electroquímica [14]. Cai *et al.* (2012) publicaron un compendio sobre los métodos de exfoliación del grafito [30].

1.5. Materiales compuestos con grafeno

La utilización de rellenos de carbono como los nanoplatos (nanoláminas o nanoplacas), nanotubos, óxido de grafito y grafeno funcionalizado han atraído la atención de los investigadores a nivel internacional debido a su intrínseca resistencia mecánica y conductividad eléctrica y térmica. En particular, el grafeno, como una simple capa de carbono aromático, tiene uno de los enlaces más fuertes en el plano como una conductividad térmica y eléctrica superiores [27, 29].

Ciertos grupos funcionales (como los epóxidos y carboxilos que pueden reaccionar con el grupo amina) pueden ampliar las propiedades del grafeno a través de la formación de un complejo donador-aceptor, el cual proporciona la capacidad de ajuste de la conductividad eléctrica y de las propiedades ópticas y fotovoltaicas [6, 26, 29].

Se espera que las propiedades superlativas eléctricas, mecánicas y térmicas del grafeno y sus derivados sean conferidas en los compuestos “Grafeno-Polímero” [7, 8, 14, 23, 26, 29]. Para que lo anterior ocurra se

debe de originar una buena integración del grafeno con la matriz polimérica; la forma laminar y gran superficie de contacto del grafeno deben de contribuir en aumentar esta integración. Los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo presentes en el borde del óxido de grafito (GO), pueden actuar también como conectores para unir los segmentos orgánicos e impartir resistencia mecánica [29].

De la misma manera en que existen diferentes compuestos del grafito, también existen muchos materiales poliméricos (matrices) con los cuales se pueden realizar las mezclas. Para tener un amplio panorama de los nano-compuestos del grafeno (o familias del grafeno) en diferentes matrices poliméricas, se recomienda ampliamente la revisión de los trabajos de Potts *et al.* (2011) [31], Kuilla *et al.* (2010) [28] y Singh *et al.* (2011) [32].

Un trabajo que resulta particularmente interesante para fines comparativos con la presente tesis es el de El Achaby *et al.* (2012) [33]. En este trabajo se describe el cambio en las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas de un material compuesto de polipropileno en función al contenido de nano-hojuelas de grafeno (GNs).

1.6. Obtención de óxido de grafito

La estrategia más común para la exfoliación de grafito es el uso de agentes oxidantes fuertes para producir óxido de grafito (GO), un material de carbono hidrofílico no conductor [7, 12]. En la Figura 1-3 se observa una representación de una lámina de GO más conocida y ampliamente aceptada.

Aunque la estructura exacta del GO es difícil de determinar, es evidente que el enrejado aromático del grafeno es interrumpido por grupos funcionales como alcoholes, éteres, cetonas, epoxidos y carboxilos [12,

34]. Por lo general, se producen grupos epóxidos e hidroxilos sobre la superficie basal y grupos carboxílicos en las orillas de la lámina de grafeno [7]. Esta estructura conduce a una fórmula empírica idealizada de $C_8O_2(OH)_2$ [22].



Figura 1-3 Modelo simple del óxido de grafito [6]

Recientemente, se propuso un modelo diferente (Figura 1-4) que sugiere que sobre la superficie basal de la lámina de grafeno se encuentran grupos funcionales hidroxilo, hidroperóxido y peróxido, estos se encuentran en una proporción mayor que los grupos carboxilo y cetona, los dos últimos no se observan en cantidades significativas [35]. Cabe destacar que en este modelo no se menciona la presencia de los grupos epóxidos proponiendo la fórmula empírica siguiente: $C_{24}O_{11}H_{8.5}-3H_2O$.

La obtención del GO se realiza actualmente por el método de Hummers, reportado en 1958 [7, 12, 26, 34, 36], en cual, el grafito se oxida con $KMnO_4$ y $NaNO_3$ en H_2SO_4 concentrado. La mezcla de estos 3 componentes implican la generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 , y/o de ClO_2 , este último también es explosivo.

Los métodos para la obtención de óxido de grafito han tenido mejoras desde su descubrimiento [12, 37]. El más antiguo fue publicado por Brodie en 1859; en este procedimiento se añade una porción de clorato

de potasio (KClO_3) a una mezcla de grafito en ácido nítrico fumante. En 1898 Staudenmaier mejoró el método de Brodie al mezclar grafito con ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y agregando clorato de potasio durante el transcurso de la reacción.

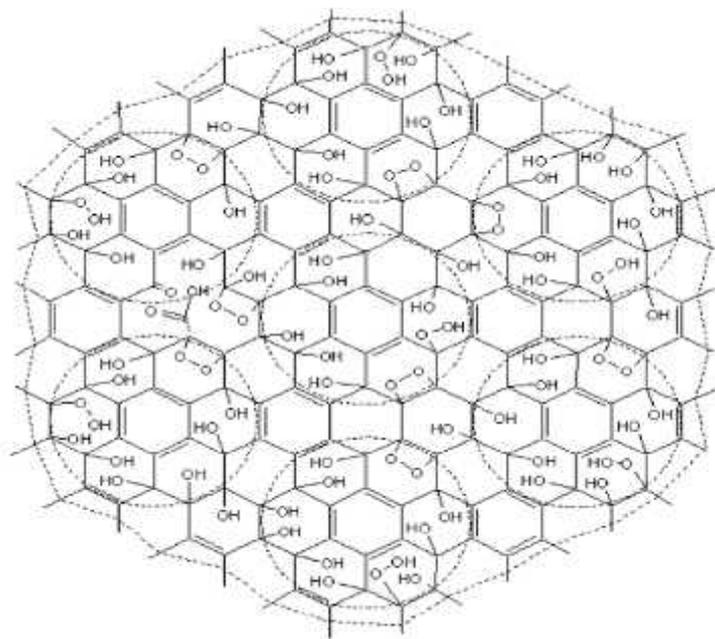


Figura 1-4. Modelo de óxido de grafito propuesto por Papaiianina & Savoskin (2013) [35]

La composición química de los GO obtenidos por los tres métodos no es la misma debido a las reacciones químicas que ocurren entre el grafito y los reactivos correspondientes a cada método (Ver Tabla 1-1). Se ha observado que el GO obtenido por el método de Hummers tiene una menor relación atómica C/O que el obtenido por el método de Brodie o por el de Staudenmaier (2.25, 2.6 y 2.9, respectivamente), lo que sugiere un mayor grado de oxidación en el primero. Otra característica que difiere con el método es la distancia interlaminar:, de 6-7 Å para Brodie y 8-9 Å para Hummers [38]. Marcano *et al.* (2010) presentan un método alternativo para la obtención de óxido de grafeno en el cuál excluyen el NaNO_3 e incrementan la cantidad de KMnO_4 .

Tabla 1-1. Métodos de oxidación del grafito.		
Método	Año de Publicación	Reactivos
Brodie	1859	$\text{KClO}_3, \text{HNO}_3$
Staudenmaier	1898	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KClO}_3$
Hummers	1958	$\text{KMnO}_4, \text{NaNO}_3$ en H_2SO_4
Marcano	2010	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{KMnO}_4$

En la Figura 1-5 se presenta un diagrama donde se observan 3 variantes del Método de Hummers para producir GO. El procedimiento mejorado de Marcano se detalla en la sección de Metodología [12]. Marcano *et al.* (2010) nombran a su producto mejorado como IGO (del inglés Improved Graphene Oxide). El Método Mejorado de Obtención de Óxido de Grafito (IGO) genera un menor número de defectos en el plano basal, en comparación con los obtenidos por el método de Brodie, Staudenmaier, Hummers o Hummers Modificado, los cuales, de acuerdo a Kamal & Uribe-Calderon (2013), son métodos agresivos que ocasionan muchos defectos en la superficie del grafeno y disminuyen las propiedades originales del grafito prístino.

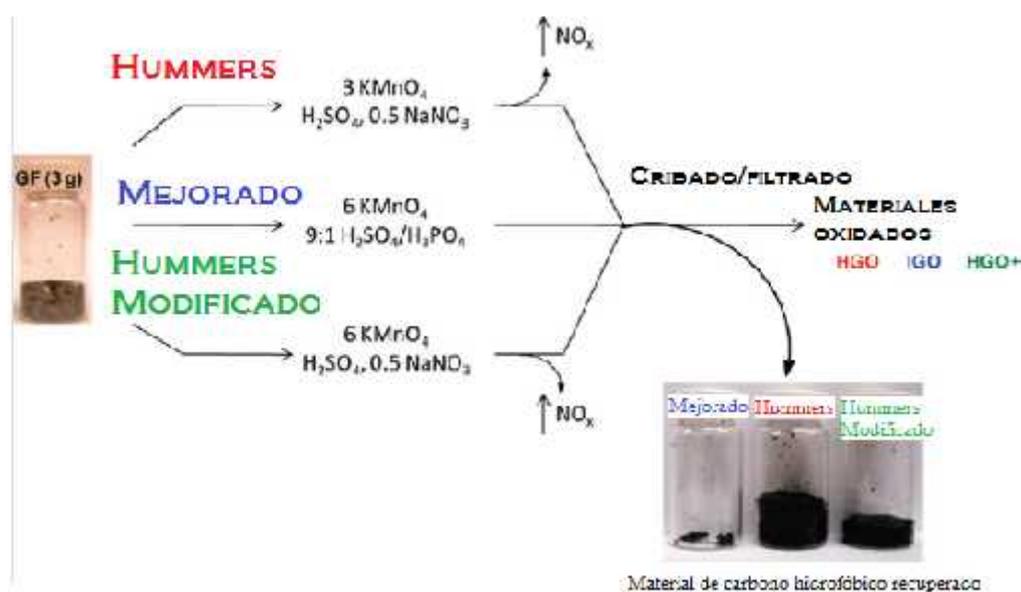


Figura 1-5 Obtención de GO por el Método de Hummers. Comparación entre las tres posibles rutas de reacción [12].

1.7. Funcionalización de grafeno

Aunque el tema de funcionalización es relativamente nuevo, varios métodos de funcionalización covalentes y no covalentes se han implementado de manera controlada para impartir propiedades de volumen y características de superficie deseables para muchas aplicaciones potenciales en el plano basal y/o el borde de las hojas de grafeno [6].

Se han utilizado las fracciones funcionalizadas sobre las láminas de grafeno para unir químicamente en la superficie isocianatos, porfirina, sales de diazonio o aminas. La funcionalización del grafeno es importante para promover la solubilidad y la procesabilidad, y prevenir que las láminas se reagrupen durante el procesamiento [7]. En la Figura 1-6 se muestra de manera esquemática los tipos de funcionalización que puede presentar el grafeno.

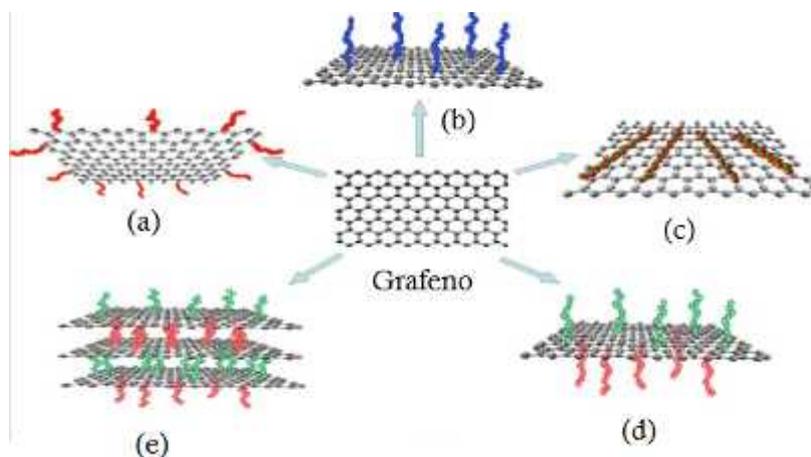


Figura 1- 6. Tipos de Funcionalización en una lámina de grafeno [6]: a).del borde, b) del plano basal c) adsorción no covalente en el plano basal d) asimétrica del plano basal e) autoensamblado de las hojas.

1.8. Modificación superficial con amina

La modificación superficial del GO con aminas se origina principalmente por el injerto químico sobre los grupos epóxidos [39]. Bourlinos *et al.* (2003) reportó un modelo teórico que proporciona la

distancia perpendicular de las cadenas alifáticas de las aminas con respecto a la lámina del GO [39] (Ver Figura 1-7). Este cálculo puede ser de utilidad para saber qué tan expandido se encuentra el grafito.

Se han reportado trabajos de funcionalización de GO con dodecilamina (DA) y octadecilamina (ODA) y seguidamente se les aplica agentes reductores para recuperar la propiedad de conducción eléctrica. Li *et al.* (2011) reportaron un procedimiento para elaborar un material compuesto PS/grafeno [40]; se demostró que al funcionalizar con ODA se reduce el GO sin el uso de un agente reductor, y que el GO cambió su característica hidrofílica a hidrófoba mejorando la dispersión de los GO-ODA en una matriz de PS. La conductividad eléctrica se incrementó aún más por la reducción térmica incidental durante el proceso de moldeo por compresión [40]. Por otro lado, se ha reportado una relación entre el ángulo de contacto y la longitud de las cadenas alifáticas de estas aminas en las membranas hechas con GO funcionalizado con aminas primarias [41].

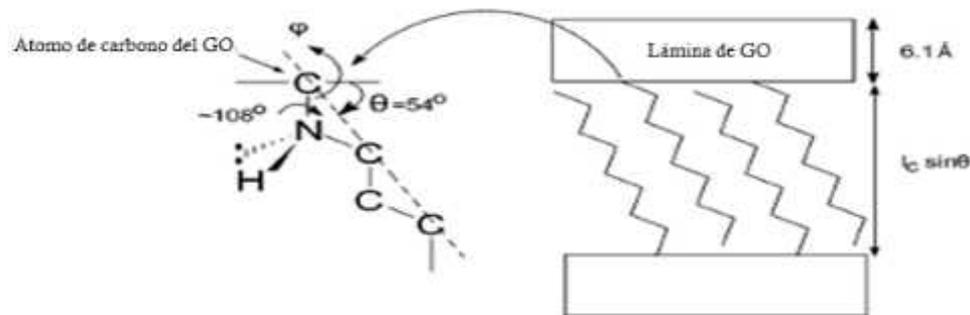


Figura 1-7. Modelo teórico del GO funcionalizado con una amina [39]

En otros trabajos se han empleado diaminas para funcionalizar los bordes o la superficie de la lámina de grafeno [42, 43]. Ren *et al.* (2014) reportaron un estudio comparativo del desempeño obtenido al incorporar a una matriz de HDPE, GO funcionalizado con DA (GODA) o GODA reducido con hidracina (RGODA), llegando a la conclusión de que este

último posee una mejor interacción debido a su polaridad similar y a la afinidad de las cadenas alifáticas con la matriz. Además, se reportó que el módulo de almacenamiento incrementa alrededor del 7.1 % (de 2213 a 2370 MPa) al incorporarse el 0.1 % en peso [44].

1.9. Obtención de nanocompuestos mediante mezclado en fundido

Los procedimientos para la preparación de nanocompuestos poliméricos son cuatro [7, 28, 45]:

- a) Polimerización *in-situ* del monómero en presencia de la nanopartícula.
- b) Formación *in-situ* de la nanopartícula y polimerización *in-situ* en el mismo medio.
- c) Disolución del polímero en un solvente y posterior mezcla con las nanopartículas en dispersión.
- d) Mezclado en fundido, en el cual las partículas son incorporadas al polímero en estado fundido o en estado huloso.

El método económicamente más atractivo y con posibilidades de escalamiento es el método de dispersión por mezclado en fundido [31, 46]. Sin embargo, este método brinda menor dispersión que los métodos de solución y polimerización *in-situ*.

El proceso de mezclado en fundido generalmente implica la fusión de los gránulos de polímero (pellets) para formar un líquido viscoso. Las nanopartículas se dispersan en la matriz de polímero por la alta velocidad de cizallamiento combinada con la difusión a alta temperatura. Las muestras entonces se pueden fabricar después por moldeo por compresión, moldeo por inyección, o las técnicas de producción de fibra [47].

El mezclado en fundido es un método popular para la preparación de nanocompuestos termoplásticos. Los polímeros que no son compatibles con

los otros métodos de obtención de nanocompuestos, generalmente pueden procesarse utilizando esta técnica. Una amplia gama de nanocompuestos de polímero, como PP/EG, HDPE/EG, PPS/EG PA6/EG, etc., se han preparado utilizando este método [28].

Específicamente, se ha realizado un trabajo previo de mezclado en fundido de PP con grafeno expandido con concentraciones desde 0.2 hasta 3 % en peso en una cámara de mezclado con doble husillo, dando como resultado un incremento en la cristalinidad del material compuesto comparado con el PP, concluyéndose que el EG funciona como un agente de nucleación. Además, se observó que todos los compuestos anteriormente obtenidos mejoraron su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas [33].

Capítulo 2 Hipótesis y objetivo

2.1. Hipótesis.

La funcionalización de la superficie del grafeno, realizada mediante la reacción de los grupos epóxidos presentes en el óxido de grafito con el grupo amino de la dodecilamina, producirá que la nanopartícula se disperse y distribuya en una matriz de polipropileno, mejorándose la resistencia mecánica a tensión y la conductividad eléctrica del material compuesto.

2.2. Objetivos

Objetivo General

Evaluar el efecto de la funcionalización del óxido de grafito con la dodecilamina en la conductividad eléctrica y la resistencia a tensión del material compuesto polipropileno-grafeno obtenidos mediante mezclado en fundido.

Objetivos Específicos

- 1) Obtener óxido de grafito utilizando el método de Hummers Mejorado.
- 2) Caracterizar el compuesto obtenido previamente mediante las técnicas analíticas de FTIR, Raman, XPS, XRD, SEM y EDX.
- 3) Funcionalizar el óxido de grafito con dodecilamina.
- 4) Caracterizar el compuesto funcionalizado previamente mediante el análisis de FTIR, Raman, XPS, XRD, SEM y EDX.
- 5) Incorporar el óxido de grafito funcionalizado en polipropileno mediante el método de mezclado en fundido.
- 6) Caracterizar los materiales compuestos obtenidos mediante pruebas mecánicas a tensión y de conductividad eléctrica.
- 7) Determinar la morfología de las partículas dispersas en la matriz de PP a través de TEM.

Capítulo 3 Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales

Se utilizó grafito natural en hojuelas (CAS: 7782-42-5, tamaño de partícula: +100 mesh (75% min), concentración: $\leq 100\%$) de Sigma Aldrich [48]. Éste se utilizó sin ningún tratamiento previo al proceso de oxidación.

En el proceso de oxidación se utilizó ácido sulfúrico A.C.S. (CAS: 7664-93-9 concentración: 95-98 %), ácido fosfórico A.C.S. (CAS: 7664-38-2 concentración mínima: 85 %), ácido clorhídrico A.C.S (CAS: 7647-01-0, concentración: 35-38.5 %), alcohol etílico A.C.S. (CAS: 64-17-5, concentración mínima: 99.7 %), todos obtenidos de la empresa Productos Químicos de Monterrey S.A. de C.V. (Fermont) [49]. También, se utilizaron como agentes oxidantes KMnO_4 en polvo (CAS: 7722-64-7, tamaño de partícula: 150 μm (DLS)) [50], y peróxido de hidrógeno (CAS: 7722-84-1, concentración: 30 % en agua) [51], ambos de Sigma Aldrich. Para neutralizar el producto de la oxidación se utilizó NaOH en forma de escamas (CAS: 1310-73-2) de J. T. Baker.

Se utilizó dodecilamina (CAS: 124-22-1) para funcionalizar el óxido de grafito [52] de Sigma Aldrich.

Finalmente, el polímero usado para realizar las mezclas fue Polipropileno homopolímero grado extrusión de la marca Valtec, HP423M de la empresa Indelpro [53]. Algunas de sus propiedades se presentan en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Hoja técnica del polipropileno Valtec HP423M.

Propiedades típicas	Unidades	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez (MFR),	dg/min	3.8	D1238
Resistencia a la tensión en punto de cedencia	N/mm ²	35	D638
Alargamiento en el punto de cedencia	%	10.2	D638
Módulo de flexión	N/mm ²	1390	D790B
Densidad	g/cm ³	0.9	D792A

3.2. Procedimiento para la obtención de óxido de grafito

A 0.5 gramos de grafito se le adicionó 66.6 mL de una mezcla de ácidos concentrados (H₂SO₄/H₃PO₄, 90/10 v/v) a temperatura ambiente (~25 °C) y se mezclaron durante 15 minutos. La mezcla se sometió a un baño ultrasónico (Sonicador marca Branson 3510, 47 KHz, 30 min) para fragmentar las hojuelas del grafito y para obtener una mejor dispersión en la mezcla de ácidos [54]. Posteriormente, se adicionó lentamente 3 gramos de KMnO₄ a la mezcla en agitación (exotérmica, T=5-10 °C). Se mantuvo en agitación por 10 minutos, posteriormente se aumentó la temperatura hasta los 50-55 °C y se dejó en agitación por 14 horas. Se observó un cambio de color, de negro a café claro (Figura 3-1), y un incremento en la viscosidad de la mezcla (reducción en la velocidad de giro del agitador magnético). Después, se le agrega ~60 gramos de hielo y se le adiciona 0.5 mL de H₂O₂. Posteriormente, se centrifuga (3000 rpm durante 30 minutos) y se decanta el sobrenadante.

El material recuperado se lavó en 100 mL de una mezcla de H₂O, HCl y C₂H₅OH (en relación 1:1:1) de 2 a 3 veces para retirar el KMnO₄ que no reaccionó. En cada lavado, se centrifugó y decantó el sobrenadante. Todos los sobrenadantes se confinan y se neutralizan con NaOH (Concentración: 2 M). El material libre de KMnO₄ tiene un color amarillo como se observa en la Figura 3-2.



Figura 3-1. Mezcla de grafito y ácidos. En la imagen de la izquierda se muestra el momento inmediato en que fue depositado el KMnO_4 . En la imagen de la derecha se observa la mezcla después de 14 horas de reacción.

Todos los pasos anteriores de este procedimiento se repitieron cinco veces para procesar la misma cantidad que Marcano *et al.* (2010). Ellos reportaron que se obtuvo a partir de 3 gramos de grafito 5.8 gramos de óxido de grafito.

El material oxidado (después de decantar el sobrenadante) de cada uno de los cinco lotes, se disolvió en agua (volumen aproximadamente igual que el óxido de grafito en cada tubo de centrifugación). Posteriormente, se neutralizó con una solución de NaOH 2 M utilizando indicadores de papel y un potenciómetro de la marca OAKTON (Modelo: WD-35617-03) para verificar la neutralización. El pH de la mezcla se encontraba inicialmente en 0.8 y se neutralizó hasta obtener valores de pH entre 6-6.5.



Figura 3-2. Material de grafito después de ser lavado y centrifugado. Se observa una fase viscosa de color amarillo, que es el óxido de grafito, y una fase líquida, que es la mezcla de lavado y el KMnO_4 no reaccionante.

Se sometió la mezcla a ultrasonido utilizando una punta sónica sumergible Hielscher, modelo UP100H (100 W, 30 kHz) por 30 min para dispersar el óxido de grafito en la solución acuosa y aumentar la distancia interlaminar de los cristales de grafito y en las láminas de óxido de grafeno. La mezcla presentó dos fases después de dejarse en reposo 24 h: un líquido homogéneo de color negro en la parte superior y precipitado en coloración blanca. El compuesto de interés (sobrenadante) se separó de estas dos fases primero por decantación y luego por centrifugación. Se le nombra GO (óxido de grafito por sus siglas en inglés) al sobrenadante recuperado.

Se determinó la concentración aproximada mediante el secado de una alícuota de 150 mL, de un volumen total de 3.5 litros. El peso de los sólidos fue de 716 mg, es decir 4.77 g/L.

3.3. Funcionalización del óxido de grafito con dodecilamina

El procedimiento de funcionalización está basado en trabajos realizados con aminas alifáticas y óxidos de grafito [39, 44]. Se disolvió 14.31 g de dodecilamina en 2 L de etanol, y se vertió a 1 L de la solución de óxido de grafito en agua (disolución con una concentración calculada de 4.77 g/L). Se mantuvo en agitación por 24 h a temperatura ambiente (25-30

° C). Después, se filtró la mezcla con un papel filtro (0.25 μm de tamaño de poro), se lavó los sólidos con 400 mL de etanol y se filtró nuevamente. Finalmente, se secaron los sólidos por 24 h. A estos, se les asignó la nomenclatura GODA (Por sus siglas en inglés correspondientes a óxido de grafito y dodecilamina, respectivamente)

3.4. Mezclado en fundido de los materiales compuesto PP/Grafito y PP/GODA

La dispersión de las partículas se realizó en una cámara de mezclado en fundido marca Brabender, Modelo PLE-300, con capacidad máxima de 70 cm^3 , con una zona de calentamiento. Las condiciones de procesamiento fueron: temperatura de mezclado 200 °C a 80 rpm por 10 min de tiempo de mezclado. Se prepararon las mezclas con diferente concentración de grafito (G) u óxido de grafeno intercalado (GODA), Tabla 3-2. El peso de las mezclas en cada mezcla fue de 50 g. Estas concentraciones en peso se asignaron tomando como referencia que en materiales compuestos reforzados con nanomateriales, no se necesita más del 5 % para que presente mejoras significativas en propiedades [7, 40].

Se fundió el polipropileno dentro de la cámara de mezclado por 5 min a 200 °C, primero a una velocidad de rotación de 10 rpm por 4.5 min, después se incrementó la velocidad a 60 rpm durante 20 s antes de los 5 min. Seguidamente, se redujo la velocidad a 10 rpm, se añadió el polvo de G o GODA en aproximadamente 1 min, después se mezcló por 10 min a una velocidad de rotación de 80 rpm.

<i>Tabla 3-2. Formulaciones de los materiales compuestos</i>	
Nomenclatura asignada	Relación en % peso
PP	100/0
PP-G1	99.5/0.5
PP-G2	99/1
PP-G3	98/2
PP-GODA1	99.5/0.5
PP-GODA2	99/1
PP-GODA3	98/2

3.5. Moldeo por compresión del material compuesto PP/Grafito o PP/GODA

El moldeo por compresión se realizó en una prensa marca Carver, Modelo C, Serie N equipada con resistencias eléctricas acopladas a un controlador marca Brabender y enfriadas con un flujo de agua común. Se empleó un molde de acero inoxidable (el molde consta de dos placas y un marco) con volumen aproximado de 14.4 cm³ con dimensiones de 12x12 cm y 1 mm de espesor.

Para cada uno de los materiales formulados (Tabla 3-2) se realizó el siguiente procedimiento: se recubrieron los moldes con papel aluminio y se les aplicó lubricante de silicón (3A-RP Lubrisil) a las superficies de las placas. La prensa se precalentó a 205° C, se colocó material mezclado en el molde (aproximadamente 13 g) y se introdujo a la prensa durante 5 minutos, sin aplicar presión. Se aumentó la fuerza de cierre de la prensa a 3 toneladas durante 1 min y luego se liberó la carga por 30 s. Después, en tres ocasiones, se aumentó la fuerza a 3 ton por 30 s y se liberó por 30 s. Enseguida, se elevó la fuerza de cierre a 5 ton durante 3 min. Finalizado este tiempo, se enfrió mediante flujo de agua (interior de las placas) hasta

los 80 °C, conservando la presión. Se desprendió el material del molde y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Cada una de las etapas de compresión y descompresión tienen la finalidad de distribuir uniformemente el material en el molde conforme se funde y de liberar vapores atrapados o aire del medio ambiente.

3.6. Caracterización de los materiales

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersada (EDX)

La morfología de los materiales de interés (G, GO y GODA), se determinó mediante SEM. Estos análisis se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca Jeol, modelo JSM-6360 LV, con capacidad de aumento hasta de 300,000 X. Adicionalmente, se determinó la composición química de la superficie de las muestras mediante la técnica EDX acoplada al microscopio, la cual permitió identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en los materiales.

Los materiales de interés (G, GO y GODA) se fijaron en las porta-muestras de aluminio en forma de polvo (secadas a 100° C por 24 h en una estufa de convección forzada) utilizando una cinta de cobre (conductora) de doble capa adhesiva. La muestra de GO también se analizó utilizando una solución acuosa, para lo cual se depositó una gota sobre la porta-muestra y se dejó secar a 100° C sobre una parrilla de calentamiento. La superficie de cada material se recubrió con una capa fina de oro mediante un atomizador marca Dentom Vaccum Desk II.

3.6.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas de grafeno (prístinas, oxidadas o funcionalizadas con dodecilamina). Se elaboraron pastillas de los materiales anteriores en Bromuro de Potasio. Se trituroó en un mortero de ágata 100 mg de KBr junto con una pequeña cantidad de material (<1 mg), con el fin de homogeneizar la mezcla. Posteriormente, se colocó en un pastillador marca Perkin Elmer y se sometió a una fuerza de 2 ton en una prensa Carver durante 10 min. El análisis FTIR se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Scientific, modelo Nicolet 8700, en un rango espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , promediando 100 barridos. Se determinó la línea base con el software del equipo para cada espectro y se le restó; posteriormente, los espectros fueron normalizados utilizando la banda más intensa en el espectro de grafito (aproximadamente 1103 cm^{-1}).

3.6.3 Espectroscopía Raman

Se realizó análisis de espectroscopia Raman en el Laboratorio del Cinvestav Campus Mérida utilizando un espectroscopio marca Witec, modelo Alpha300, el láser es de estado sólido marca Toptica Photonics, modelo Xtra II. Las muestras presentaron espectros Raman con láser infrarrojo ($\lambda = 785\text{ nm}$, Objetivo=50X), y en un equipo Raman de construcción propia del CICY. El equipo tiene las siguientes especificaciones: cuenta con un microscopio marca Leica, modelo DM-LM, con objetivo de 50X; láser de color rojo (Helio-Neón) con una

potencia de 35 mWatts y una longitud de onda de 632.8 nm; el detector es de la marca Kaiser Optical System.

3.6.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA)

Se realizó un análisis superficial de las muestras de interés (grafito, GO y GODA), con el fin de complementar la información brindada por el análisis FTIR y EDX. Esta técnica analítica nos permite estimar el grado de oxidación de la estructura del grafeno. La obtención de los espectros se realizó con muestras en estado sólido en forma de polvo. Los análisis XPS fueron realizados en un equipo ESCA/SAM modelo 5600 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. Los análisis se realizaron excitando con una fuente monocromática de rayos X usando un ánodo de Al con energía de 1486.6 eV.

Primero se realizaron análisis XPS generales (amplio barrido y baja resolución) para determinar los elementos químicos presentes en la superficie. Posteriormente, se realizaron análisis con alta resolución de los picos correspondientes a los elementos C, O, N y S, para determinar los estados de oxidación de los mismos y predecir los grupos funcionales que posiblemente se encuentran presentes en la superficie del material.

3.6.5 Difracción de rayos X (XRD)

La distancia de la galería se determinó mediante difracción de rayos X. Se analizaron los materiales de interés (grafito, GO y GODA) en forma de polvo fino. También se analizaron las muestras del PP/GODA obtenidas de las placas plásticas moldeadas por compresión.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens, modelo D-5000, equipado con tubo de cobre ($\lambda = 1.7418 \text{ \AA}$) operado a 34

kV y 25 mA. Las muestras fueron analizadas en modo Bragg-Bentano. Para las muestras en polvo, las condiciones fueron las siguientes: tiempo de paso de 2 s, tamaño de paso de 0.02 grados a temperatura ambiente (Cinvestav, Unidad Mérida). Para las muestras con polímero, las condiciones fueron: tiempo de paso de 3 s, tamaño de paso de 0.02 grados a temperatura ambiente.

3.6.6 Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas a tensión del PP y de los materiales compuestos (PP/G y PP/GODA) se determinaron siguiendo la norma ASTM D-638-03 [55]. Se utilizaron como muestras las probetas Tipo IV (Figura 3-3 y la Tabla 3-3), que se obtuvieron de las placas que fueron elaboradas por moldeo por compresión. Los ensayos a tensión se realizaron empleando una máquina de pruebas universales SHIMADZU modelo AGS-X, a una velocidad de prueba de 5 mm/min para los compuestos poliméricos y de 50 mm/min para el polipropileno. Se ensayaron como mínimo cinco probetas de cada muestra.

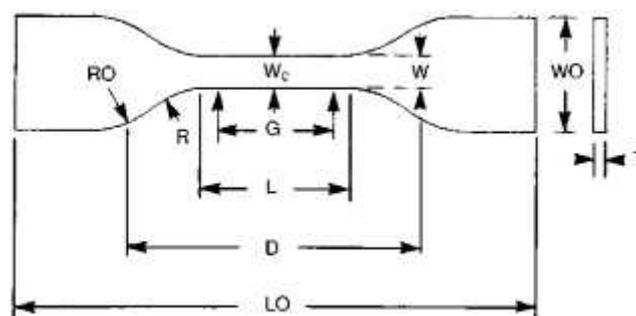


Figura 3-3. Probeta Tipo IV de la norma ASTM D-638-03 [55].

Tabla 3-3. Dimensiones características de la Probeta Tipo IV de la norma ASTM D-638-03 [55]

Dimensiones (Ver Figura 3-3)	mm [in]
W-Ancho de sección estrecha	6 [0.25]
L-longitud de sección estrecha	33 [1.30]
WO-Ancho total (Mínimo)	19 [0.75]
LO-Longitud total (Mínimo)	115 [4.5]
G-Longitud calibrada (Prueba)	25 [1.00]
D-Distancia entre mordazas	25 [1.00]
R-Radio del filete	14 [0.56]
RO-radio exterior	25 [1.00]

3.6.7 Caracterización eléctrica

Se realizó la caracterización eléctrica de los materiales compuestos calculando la resistividad volumétrica. Se empleó un electrómetro de alta impedancia marca Keithley modelo 6517B con capacidad de hasta 200 T Ω , utilizando una caja metálica estándar (marca Keithley 8009) como guarda eléctrica. Las probetas para estos materiales fueron de geometría circular con aproximadamente 60 mm de diámetro y un espesor promedio de 1 mm. En la Figura 3-4, se observan las probetas del PP/GODA (en sus tres concentraciones)

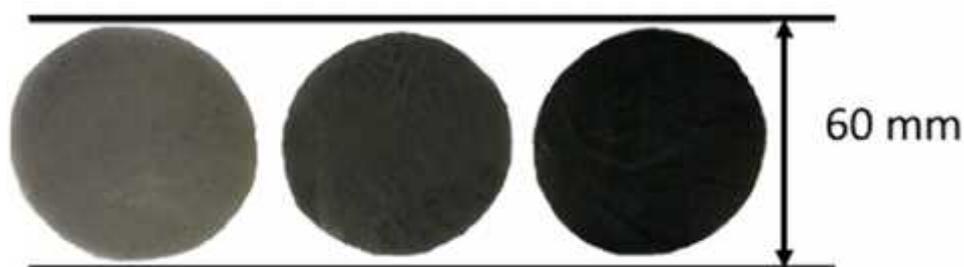


Figura 3-4. Probetas circulares usadas para medir la resistencia volumétrica.

3.6.8 Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión FEI modelo Titan 80-300, las muestras en polvo disolvieron en propanol y se sonicaron; las muestras sólidas de los compuestos fueron microcortadas en condiciones criogénicas con una cuchilla de diamante. Se utilizaron gradillas de cobre para soportar las muestras.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1. Morfología de las partículas conductoras y composición elemental

La evolución de la morfología de las partículas de grafito con los procesos de oxidación e injerto de la amina fue seguida por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4-1 se observan las diferentes imágenes de las hojuelas de grafito prístino a distintas magnificaciones. En las imágenes a), b) y c) se observa una vista superior de un gránulo de grafito, se percibe un material con estructuras planas apiladas una sobre otra de diferentes formas y tamaños de varias micras. Por otro lado, en las imágenes d) y e) se muestra el borde de una hojuela de grafito, de donde se pueden distinguir claramente apilamientos de material de grafito. En este caso, se observa que el espesor de las láminas de grafito es de varias micras.

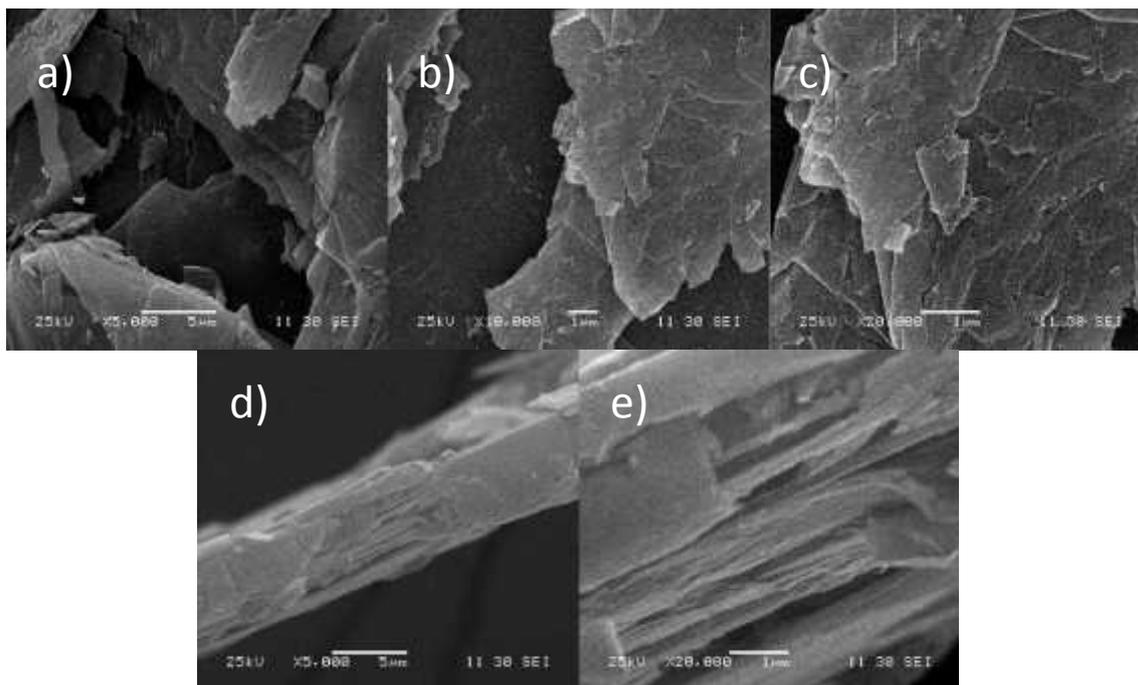


Figura 4-1. Micrografía SEM del Grafito

Se llevó a cabo una observación exhaustiva de la morfología de GO mediante SEM con el fin escudriñar las posibles morfologías que se obtienen durante el proceso de oxidación del grafito y purificación del GO. Por un lado, se depositaron muestras en forma de polvo sobre el portamuestra, con el objetivo de observar el grado de expansión de las partículas oxidadas sin la intercalación ocasionada por la solución en que se obtuvieron; por otro lado, se observó una muestra de GO obtenida del secado de una solución acuosa sonicada, con el objetivo de observar el posible cambio en la orientación y en el tamaño de las láminas del GO. También, permitió tener la certeza de que antes de la reacción de funcionalización el material ya contaba con espacios interlaminares que permitirían la intercalación de la amina. Las Figuras 4-2 a 4-5, muestran detalles morfológicos de tres diferentes campos de observación de muestras de GO (fijado en el portamuestra en forma de polvo).

El primer campo de observación se muestra GO en la Figura 4-2; en la imagen a) se observan láminas apiladas con un tamaño variable y menor que las del grafito, dispuestas en diferentes direcciones. En las imágenes b)

y c) se observan detalles de las láminas a un aumento mayor; se distinguen muchos bordes con formas irregulares, y se observan estructuras menos ordenadas que en el grafito prístino.

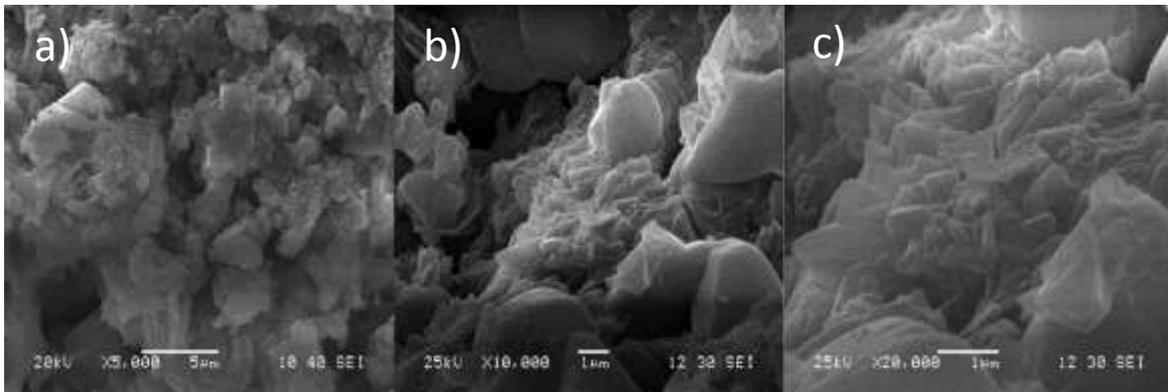


Figura 4-2. Micrografía 1 del GO en polvo

En la Figura 4-3, se observan las imágenes de otra zona de la muestra GO. En la figura a) y b), se distinguen estructuras desordenadas y más pequeñas que las del grafito, presentan apilamiento con bordes de formas irregulares. En la imagen c) se tiene un acercamiento mayor a estas estructuras donde destaca una estructura que presenta cierto grado de flexibilidad, debido a que se observa una lámina ligeramente enrollada saliendo del plano de observación con un espesor menor a 1 μm.

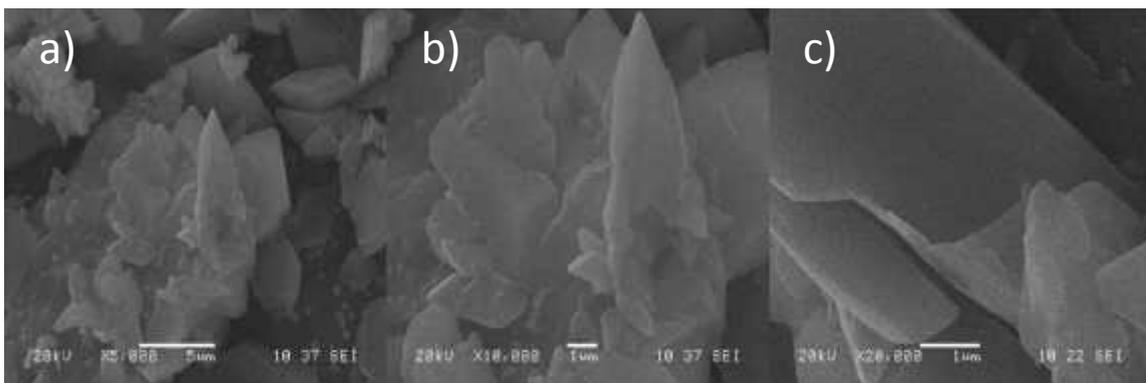


Figura 4-3. Micrografía 2 del GO en polvo

En la Figura 4-4 se observan las imágenes de la última zona observada de la muestra GO. Se tienen estructuras en su mayoría

compactas con tamaños menores a los agregados observados en el grafito prístino. Existen algunos fragmentos de menor tamaño y sin orientación específica.

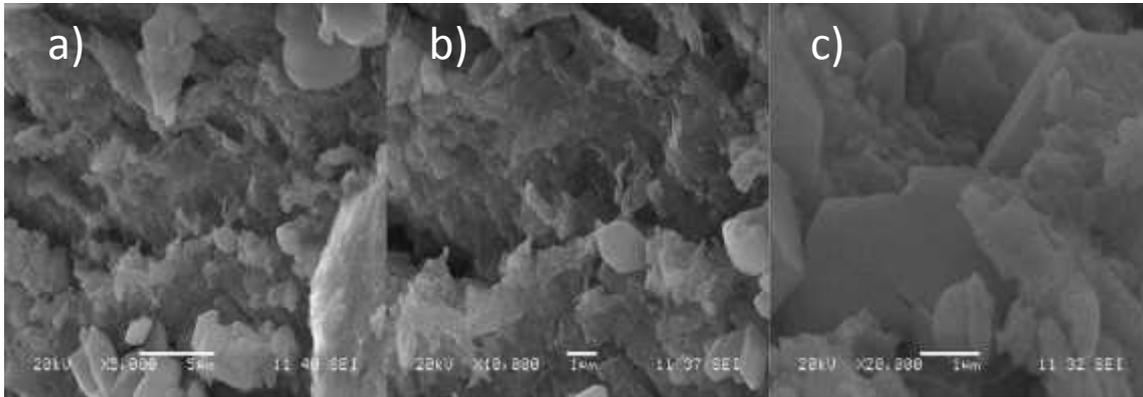


Figura 4-4. Micrografía 3 del GO en polvo

En la Figura 4-5 se observan las imágenes de otra zona de la muestra GO. En todas las imágenes se tiene la presencia de láminas delgadas, separadas unas respecto de otras y con una orientación al azar. Se observa en general un material expandido. Estas láminas tienen tamaños menores al observado en el grafito prístino (Figura 4.1). En algunas láminas se puede estimar el grosor en menos de 100 nm.

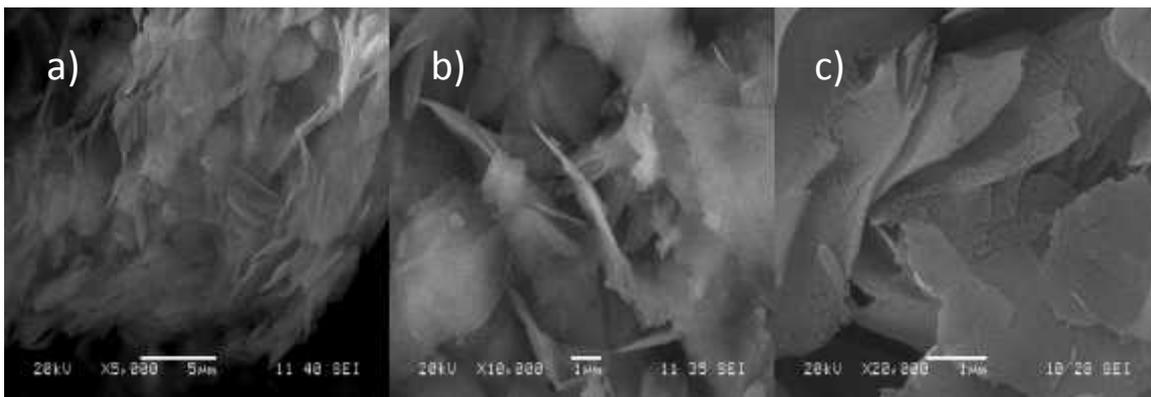


Figura 4-5. Micrografía 4 del GO en polvo

En la Figura 4-6, se observan las imágenes de una muestra de GO proveniente de una solución acuosa. Las imágenes a) y b) muestran que el material está constituido por un conjunto de láminas delgadas depositadas en la superficie del portamuestra con un desorden mayor que las muestras

de GO observadas en polvo. En las figuras c) y d) se observan láminas con espesores en dimensiones nanométricas (1-100 nm) y longitudes características de alrededor de 5 μm . Especialmente en la imagen d) es posible distinguir 2 láminas con bordes rectangulares, sin embargo no es posible determinar su espesor con esta técnica.

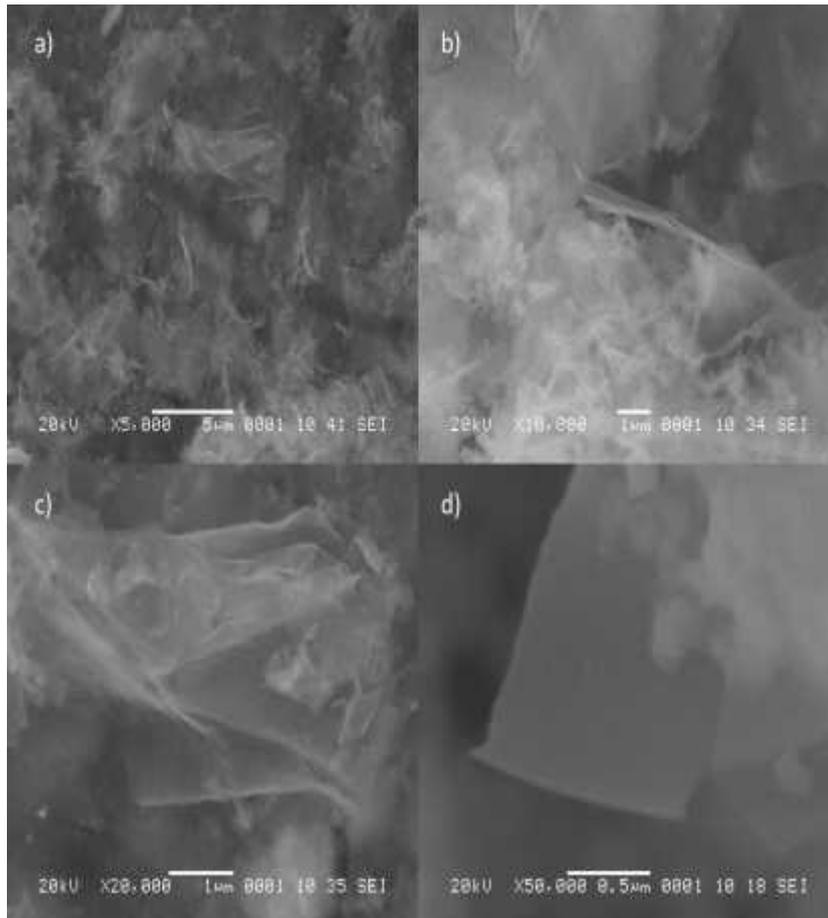


Figura 4-6. Micrografía de GO en solución

En la Figura 4-7 se observan las imágenes de la muestra GODA (óxido de grafito funcionalizado con dodecilamina) depositada en forma de polvo sobre el portamuestra. Se observa una estructura completamente desordenada, en donde las láminas se encuentran orientadas aleatoriamente. Es observable un espaciado interlamina considerable (mayor que el observado en las imágenes del GO) y es posible distinguir que las láminas tienen espesores a nivel nanométrico (1-100 nm).

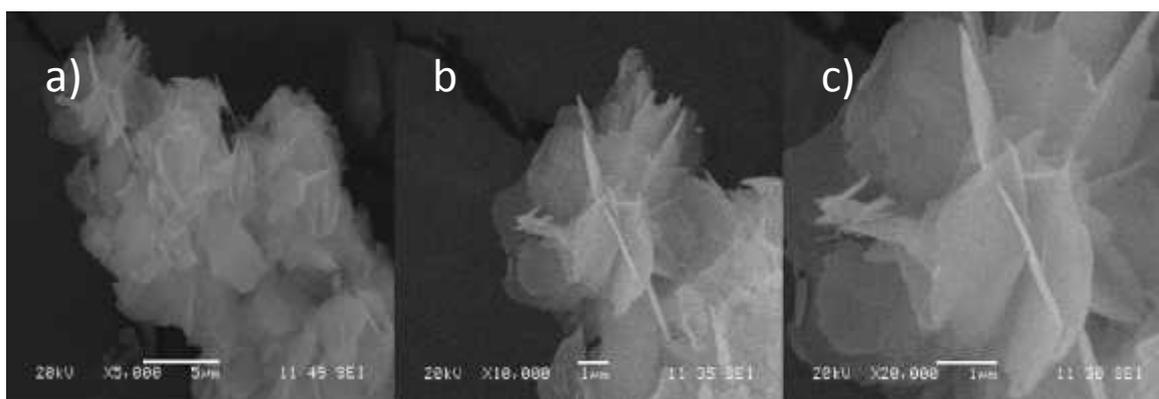


Figura 4-7. Micrografía de GODA

Al analizar las diferentes morfologías de los materiales, se observa lo siguiente:

- El grafito es un material conformado por estructuras laminares ordenadas una encima de otra en la misma dirección, sus bordes presentan espesores que se encuentran en el orden micrométrico y sus longitudes se acercan a nivel milimétrico.
- El GO presenta estructuras laminares de menor tamaño que el grafito y con orientación al azar. Esto puede indicar que la reacción de oxidación ocasionó fracturas, debido a la agresividad de los reactivos utilizados. Por otro lado, se puede suponer la intercalación de algunos grupos funcionales en la superficie basal de las láminas, y por lo tanto, el impedimento estérico ocasiona que no se encuentren apiladas en el mismo orden que en el grafito prístino. La rápida evaporación del agua de la solución acuosa de GO produjo un desarreglo mayor de las láminas de óxido de grafeno.
- El material GODA está conformado por estructuras laminares, orientadas al azar, con mayor grado de expansión que el GO observado en polvo. El incremento en la distancia interlaminar es debido a la presencia de las cadenas alifáticas ancladas a la superficie que ocasionan impedimento estérico.

En las Figuras 4-8 y 4-9 se presentan las superficies analizadas (imágenes SEM) de los materiales GO y GODA, y los resultados de EDX, respectivamente. En las Tablas 4-1 y 4-2 se reportan los elementos presentes y sus composiciones en peso y atómico de estos materiales, de ambos materiales. Los resultados de EDX para GO sugieren que quedaron asociados a las láminas de GO productos secundarios de la reacción de oxidación y de neutralización (S, Na, y Mn).

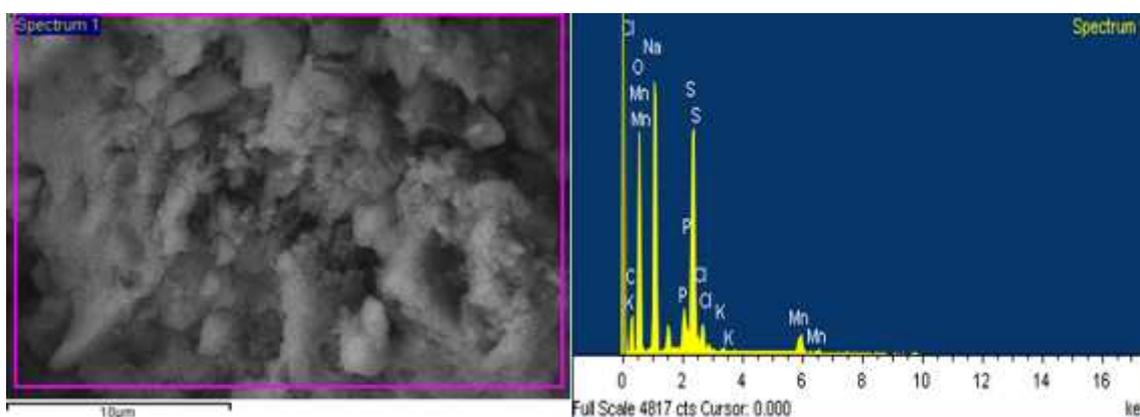


Figura 4-8. Espectro EDX de GO.

Tabla 4-1. Composición de GO obtenido por EDX

Elementos	Composición (% Peso)	Composición (% Atómico)
O	36.09	41.40
C	20.70	31.63
Na	16.78	13.39
S	15.38	8.80
Mn	5.95	1.99
Cl	2.46	1.27
P	2.28	1.35
K	0.36	0.17
Total	100.00	100.00

De estas técnicas acopladas se tienen las siguientes observaciones:

- GO es un material expandido de grafito. De acuerdo a su composición, se observa un alto contenido de oxígeno que carbono ($C/O=0.76$) en la superficie, es posible que el azufre residual del

ácido sulfúrico esté asociado a las partículas como sulfato/sulfito de sodio.

- GODA es un material expandido de grafito (con mayor distancia interlaminar que G y GO). Su composición confirma la presencia del elemento nitrógeno ($N/C=0.10$), que puede deberse a la unión química o física de la amina con la superficie de GO. Se observa una mayor cantidad del elemento carbono que el oxígeno ($C/O=15$), esto puede deberse a que se agregan cadenas alifáticas de la amina que incrementa el conteo de C y a la eliminación de O de los grupos reaccionantes con la amina. [40]

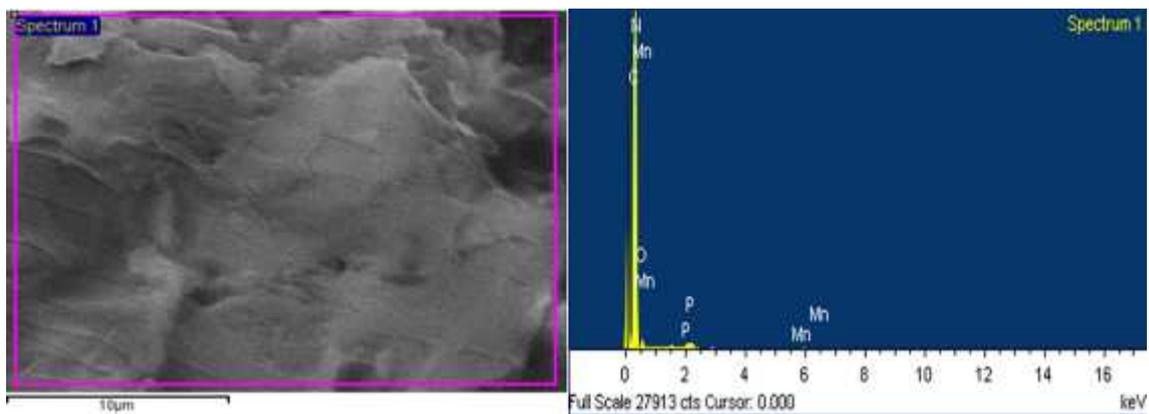


Figura 4-9. Espectro EDX de GODA.

Tabla 4-2. Composición de GODA obtenido por EDX

Elemento	Composición (% peso)	Composición (% Atómico)
C	81.31	85.01
N	9.96	8.93
O	7.18	5.64
Mn	1.17	0.27
P	0.39	0.16
Total	100.00	100.00

4.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de un compuesto a partir de un espectro de este tipo es un proceso que consta de dos etapas. La primera etapa involucra la determinación de los grupos funcionales probables en la “región de frecuencias de grupo” (3600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}). La segunda involucra una comparación detallada del espectro del compuesto con los espectros de compuestos puros que contienen todos los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Esta región “de la huella dactilar” comprende la radiación de 1200 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , se le conoce así debido a que pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de la molécula provocan cambios significativos en el aspecto y la distribución de los picos [56].

Los espectros de las muestras de G, GO y GODA se presentan en la Figura 4-11. Se observó lo siguiente:

- 1) Rango 3000 y 3800 cm^{-1} . Se encontraron bandas en los espectros de G y GO adjudicadas a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, atribuibles a agua adsorbida a la superficie o bien a grupos funcionales hidroxilo anclados a la superficie del material de grafito [33, 35, 38]. Se observa en el espectro de GODA una intensidad media mayor que en los espectros de G y GO dos espectros anteriores, se puede atribuir al solapamiento de las bandas de O-H de agua o de alcohol [42]. El incremento de la intensidad, se relaciona con la formación de grupos O-H o N-H [42], debido a las reacciones de sustitución nucleofílica ocurridas entre los átomos de carbono del grafito y los átomos de nitrógeno de la dodecilamina. Esta reacción se observa esquemáticamente en la Figura 4-10.
- 2) Rango 2800 y 3000 cm^{-1} . En los espectros de G y GO se obtuvieron dos bandas con muy baja intensidad; sin embargo, estas bandas incrementaron su intensidad para el material GODA, se le atribuyó a

las vibraciones simétrica y asimétrica del grupo C-H, ocasionadas por la incorporación de las cadenas alifáticas de la DA [33, 35, 42].

- 3) Rango 900 y 2780 cm^{-1} . Se observó la presencia de bandas para G asociadas al estiramiento del enlace C=C de compuestos aromáticos (1460, 1580 y 1610 cm^{-1}) [12, 38]. Las dos bandas presentes entre 1000 y 1100 cm^{-1} se pueden asociar al enlace C=C y/o O-H de agua adsorbida. En el espectro de GO se repiten las bandas antes mencionadas para el enlace C=C, aunque éstas fueron menos intensas en la región entre 1300 y 1600 cm^{-1} . Sin embargo, no se presentan las dos bandas entre 1000 y 1100 cm^{-1} , esto puede ser debido al cambio de hibridación de los enlaces C-C sp^2 a C-C sp^3 . Se observa también una banda a 1110 cm^{-1} que se asocia al estiramiento de los enlaces C-O-H o C-O-C o C-O-O-C. Así mismo, se observan dos bandas poco intensas entre los 800 y 1000 cm^{-1} que se asocian también a grupos funcionales epóxido o peróxido. Finalmente, en el espectro de GODA, se observa la formación de “hombros” y de intensidades medias de las bandas entre 1200-1350 cm^{-1} , asociado a las vibraciones del enlace C-N [12, 33, 35, 38, 42].

Marcano *et al.* (2010) obtuvieron un espectro para IGO similar al que se obtuvo en este trabajo para GO, presenta una banda amplia entre 3000-3600 cm^{-1} que se asocia al enlace O-H. La banda entre 1720-1740 se asoció al enlace C=O, entre 1590-1620 cm^{-1} se designa a C=C y en 1250 cm^{-1} al enlace C-O. Sin embargo, no menciona otras bandas que aparecieron entre 900 y 1200 cm^{-1} .

En trabajos como el que presentaron Yan *et al.* (2012) y Li *et al.* (2011), se reportó la aparición de bandas entre 1265-1465 cm^{-1} para GO con una amina anclada, también se observó un incremento en la intensidad para bandas que se encuentran en la región entre 1000-1200 cm^{-1} debido a

la formación de una mayor cantidad de grupos O-H en la superficie durante la funcionalización.

Con esta técnica instrumental se puede afirmar que ocurrió la oxidación del grafito y la funcionalización de este material con la dodecilamina. La formación de grupos funcionales se confirmó con la técnica analítica XPS (ver en secciones siguientes).

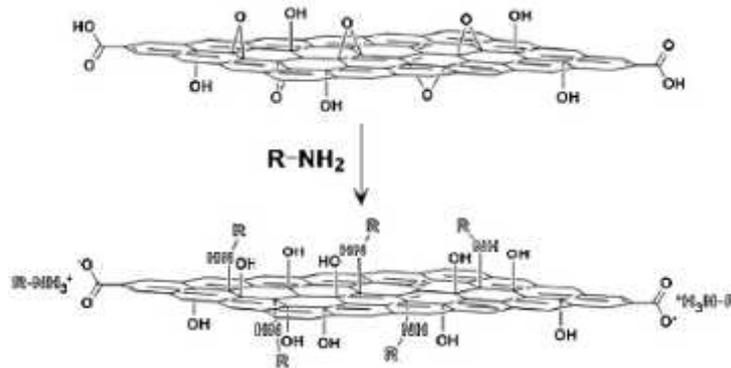


Figura 4-10. Esquema de la reacción de Funcionalización del GO con una Amina Primaria [57].

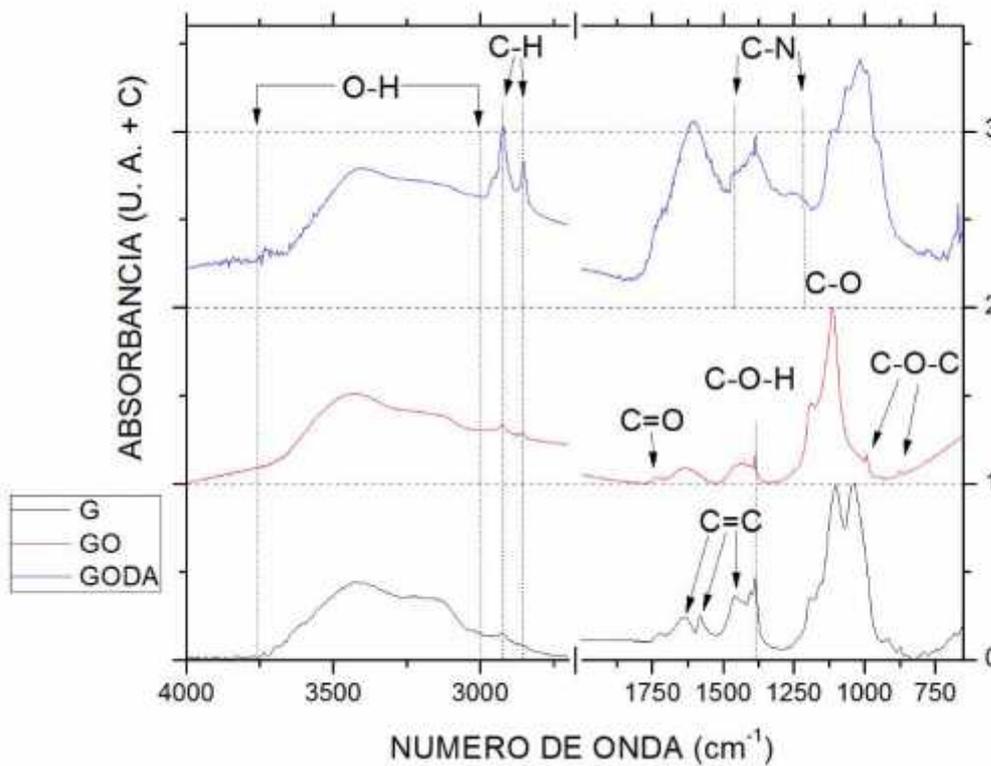


Figura 4-11. Espectros FTIR de G, GO y GODA

4.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica efectiva y muy sensible en la identificación y caracterización de todos los miembros del carbono, esta técnica se destaca por ser rápida, no destructiva, contar con alta resolución y suministrar gran cantidad de información estructural y electrónica [58, 59].

Las bandas características del grafeno en el espectro Raman son las bandas G y 2D, localizadas en el espectro electromagnético alrededor de 1580 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , respectivamente. Otra banda característica para compuestos del grafito es la banda D, localizada alrededor de los 1300 cm^{-1} ; esta banda no se presenta en grafito prístino o en hojuela de grafito exfoliado [24, 58]. Las bandas D y G se presentan cuando se tienen estructuras de grafito amorfo; estas bandas aparecen en ~ 1350 y en $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [60, 61].

La banda D está relacionada con el desorden estructural, con las vibraciones específicas de los bordes del grafito con grupos funcionales de C=C (doble enlace), los cuales solamente están presentes en el borde de la estructura del grafito [62]. Se atribuye también a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos. La intensidad del modo D con respecto al modo G se usa como una medida de la concentración de defectos. [24, 61].

El origen fenomenológico de la banda G se explica mediante un proceso de dispersión de primer orden con un modo de vibración longitudinal, mientras que los modos de vibración D y 2D se originan por un proceso de doble resonancia. La aparición de la banda G en el espectro es independiente de la energía del láser incidente, es decir, no presenta corrimientos por el cambio de la fuente del láser al analizar una misma

muestra. Esta banda está asociada al movimiento de los pares de átomos de carbono con hibridación sp^2 [58].

Las intensidades relativas de las banda G y 2D para el grafeno están invertidas con respecto al grafito (la banda 2D es más intensa en el grafeno y la banda G en el grafito) y la banda 2D se presenta como una banda simple, estrecha e intensa en el grafeno. Estas dos características definen lo que se conoce como la huella del grafeno en un espectro Raman [58].

Por otro lado, la apariencia de los espectros Raman varían con respecto a la longitud de onda del láser utilizado para la excitación [59]. En un estudio realizado por Kahn & Waldhauser (2010), determinaron que se incrementa la intensidad del pico G cuando se cambia de un láser de 325 nm a uno de 532 nm [63].

En la Figura 4-12, se presentan los espectros obtenidos en el equipo Raman del Cinvestav (Unidad Mérida) de las muestras G, GO y GODA. Se les sustrajo las respectivas líneas base a los espectros originales y se normalizaron con la intensidad más alta del pico G. Se observa una diferencia significativa en las intensidades de los picos D y G. La relación de intensidades para el grafito prístino es de 0.71, esta relación cambia a 1.76 (GO) y 1.73 (GODA) a medida que el material se oxida y se funcionaliza con la amina. Este resultado coincide con el resultado obtenido por Li *et al.* (2011), donde se realizó la funcionalización con octadecilamina [40].

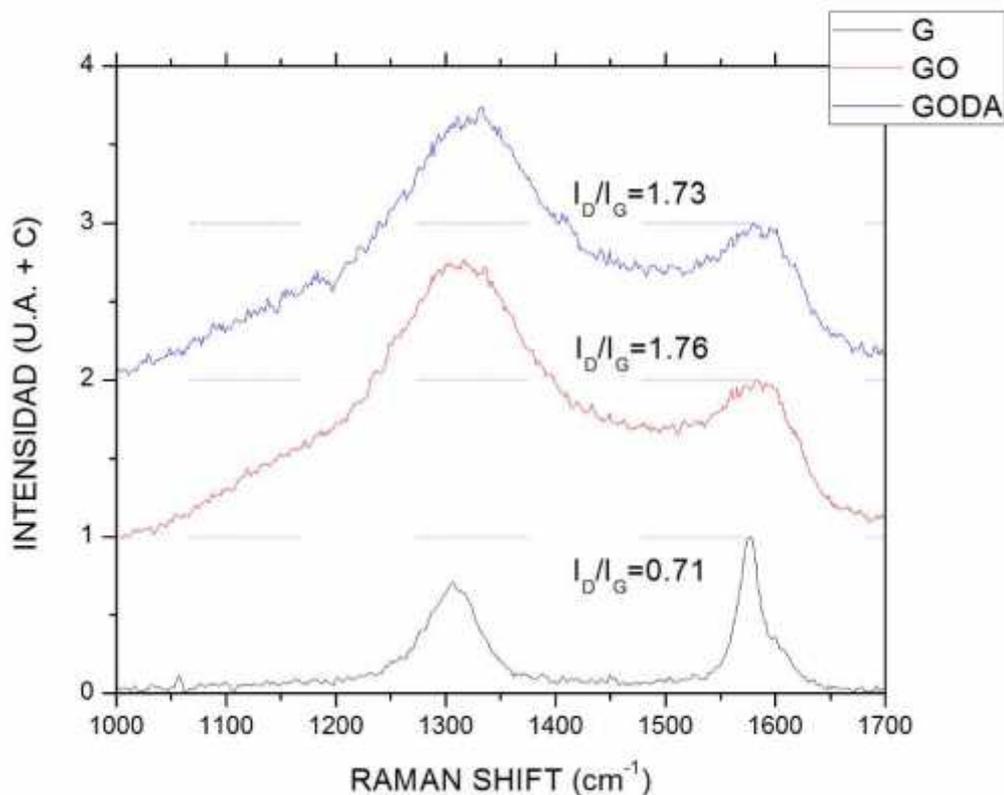


Figura 4-12. Espectros Raman del G, GO y GODA, obtenidos en Cinvestav (Unidad Mérida)

Se ha reportado en la literatura que la relación de intensidades (I_D/I_G) es un parámetro que está relacionado con el grado de desorden en la estructura cristalina. Se han reportado valores para la relación de intensidades desde 1.1-1.5 para el óxido de grafito y de 0.4-1 para grafito comercial, como referencia está el grafito homolítico de alta pureza que tiene una relación de intensidades de 0 [59–62]. Los resultados obtenidos confirman que se obtuvo una oxidación exitosa y que se conserva el grado de desorden después de funcionalizar con DA.

En la Figura 4-13 se presentan los espectros de GO y GODA, estos espectros se obtuvieron en el equipo del Laboratorio Raman del CICY. La línea base fue sustraída de los espectros y se normalizó con respecto al pico G. Se observan relaciones de intensidades mayores a 1, lo que confirma la presencia de material de carbono con un grado de desorden significativo.

En esta gráfica se observa una relación de intensidades mayor para el compuesto funcionalizado, que significa un mayor grado de desorden en la estructura.

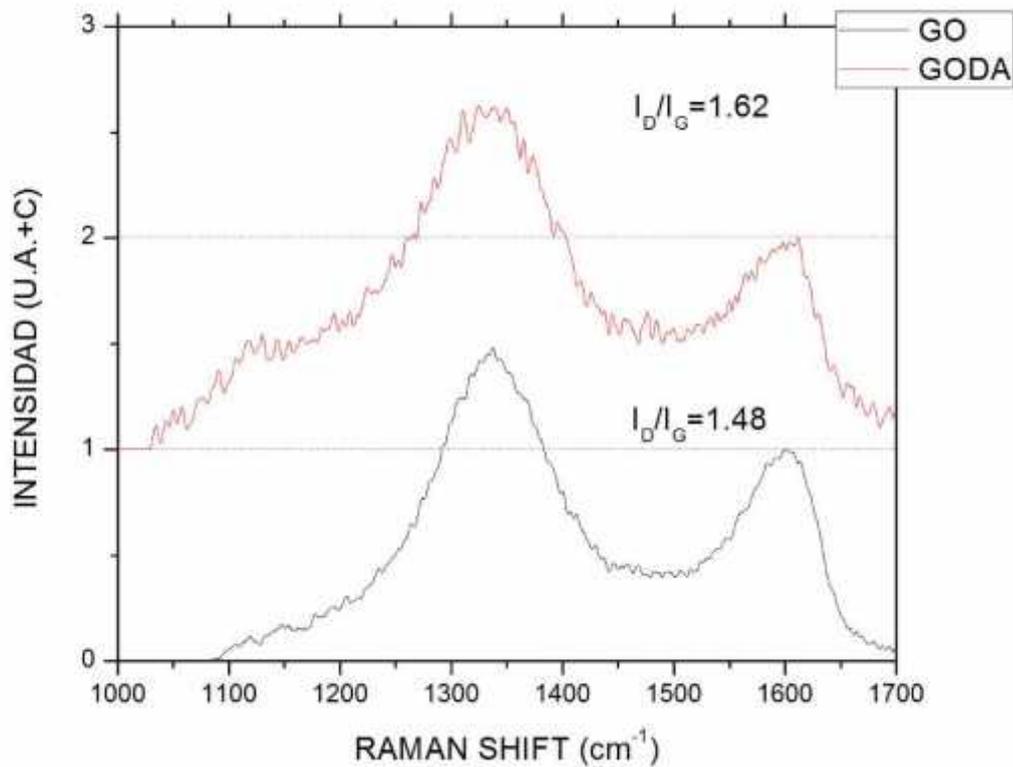


Figura 4-13. Espectro Raman del GO y GODA obtenido en el Laboratorio del CICY.

Comparado este resultado y el análisis cualitativo obtenido por SEM, se obtiene que el grafito presenta un mayor orden estructural mientras que GODA presenta el menor ordenamiento. Los resultados de esta técnica analítica confirman que se tiene un material desordenado debido a la presencia de grupos funcionales en su superficie.

4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X brinda información de la composición atómica de una muestra y sobre la estructura y el grado de

oxidación de los compuestos que están siendo examinados [60, 64]. Esta técnica se considera como una espectroscopía de electrones, debido a que la señal del analito está formada por haces de electrones y en menor cantidad por fotones. Debido al poco poder de penetración de los electrones, este método proporciona información de una capa superficial del sólido que tiene un grosor de unas pocas capas atómicas (20 a 50 Å) [60, 64].

Los espectros XPS de baja resolución y amplio barrido (espectro general) consisten en la representación de la velocidad de recuento de electrones en función de la energía de enlace. Proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la composición elemental de la materia. Todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características [60, 64, 65].

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. Las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [64].

A pesar de que diferentes autores han publicado la utilidad de la XPS para la determinación cuantitativa de la composición elemental de varios materiales orgánicos e inorgánicos, el método no goza de amplia aplicación

para este fin [64]. Tanto las intensidades como las áreas de los picos se han utilizado como parámetros analíticos y se ha establecido empíricamente la relación entre estas cantidades y la concentración [64, 65]. Las precisiones relativas son del 3-10 %. Para el análisis de sólidos es necesario suponer que la composición de la superficie de la muestra es la misma que la del volumen total, y en muchas ocasiones esto da lugar a errores significativos [64].

En las Figuras 4-14 se muestran los espectros de GO y GODA y en la Tablas 4-3 se muestran las composiciones elementales obtenidas en cada espectro. Las composiciones elementales demostraron la diferencia entre los compuestos y confirmó la reacción de funcionalización de GO con DA. En GO se tiene mayor concentración elemental de oxígeno y la relación $C/O=0.87$. En el caso de GODA se tiene mayor concentración de C y la presencia de nitrógeno, se tiene una relación $C/O=1.81$ y $N/C=0.09$. La presencia de nitrógeno y de mayor cantidad de carbono en GODA, se atribuyó a la incorporación de las cadenas alifáticas de la DA. Petit *et al.* (2009) observaron que en la literatura se han encontrado valores de relación de intensidades C/O para óxido de grafito entre 2.5-2.9; sin embargo, en su trabajo reportan una relación $C/O=1.49$ [38]. Compton *et al.* (2010) realizaron una funcionalización de GO con hexilamina y reportaron una relación de intensidades de $C/O=2.9$ y de $N_{\text{hexilamina}}/C=0.109$ [57]. Marcano *et al.* (2010) realizaron una comparación diferente, no calcularon la relación elemental del C/O; sin embargo, calcularon la proporción C/O mediante XPS de alta resolución de los grupos funcionales presentes en el pico C1s, dividieron el área asociada al enlace C=C entre la suma de las áreas de todos los grupos oxidados, obteniendo una relación $C_{\text{Grafitico}}/C_{\text{Oxidado}}=0.44$ [12].

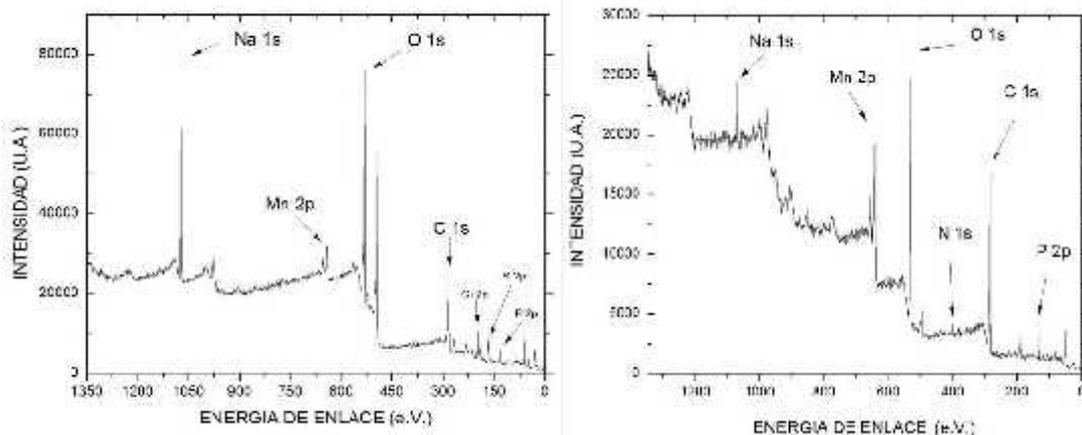


Figura 4-14. Espectro XPS general de GO y GODA.

Tabla 4-3. Composición (% atómico) de GO y GODA obtenido por el análisis XPS general

Elemento	GO	GODA
O	34.88	27.5
C	30.41	49.61
Na	15.85	3.87
P	6.17	7.79
S	5.24	0
Cl	4.78	0
Mn	2.68	6.92
N	0	4.31
Total	100.01	100.00

En las Figuras 4-15, 4-16 y 4-17 se observan los espectros XPS de alta resolución de GO de los picos de C1s, O1s y S2p, respectivamente. En la Figura 4-15 se observa que la curva original del pico C1s presenta un máximo en aproximadamente 283.7 eV. La deconvolución (fue obtenida con el uso del programa OriginLab® 2015, utilizando una aproximación por el método Gaussiano) de este pico dio como resultado la presencia de 3 picos, cuyas intensidades máximas se ubicaron en 283.8, 285.4 y 287.1 eV, que se asociaron al enlace C=C del grafito, al enlace C-O de epóxidos o de

alcoholes y C=O de carbonilo o carboxilo, respectivamente [12, 38, 40, 42, 57, 66]. Estos resultados corresponden a los grupos funcionales que se observaron con FTIR para el compuesto GO. En la Tabla 4.4 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas en los picos obtenidos.

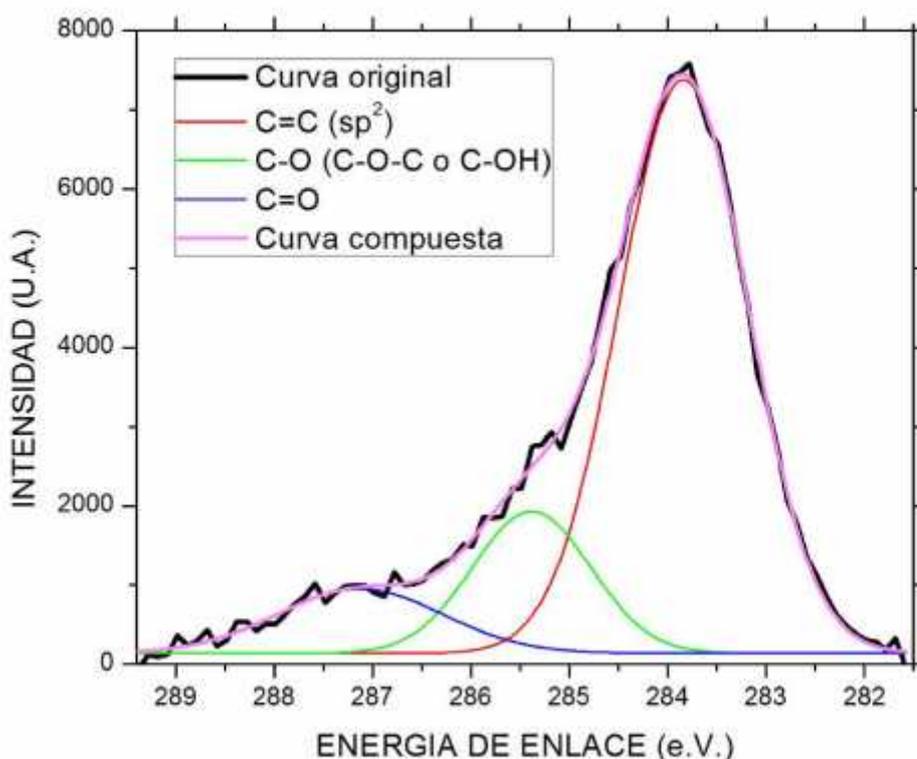


Figura 4-15. Espectro XPS (alta resolución) del pico C1s de GO.

Tabla 4-4. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro C1s de GO

Grupo funcional	Porcentaje
C=C	73 %
C-O	16.5 %
C=O	10.5 %
Total	100 %

En la Figura 4-16 se observa que la curva del pico O1s presenta un máximo en 531.3 eV. La deconvolución (aproximación Gaussiana) de la curva original dio como resultado la presencia de 3 picos, cuyas

intensidades máximas se ubicaron en 531, 531.5 y 535.8 eV, que se asociaron al enlace C=O de carbonilo o carboxilo, al enlace C-O de epóxidos o de alcoholes, y O atómico de H₂O o de otras especies químicas, respectivamente [38, 65]. Estos resultados están relacionados con los obtenidos para el pico C1s de GO, lo que confirma la presencia de grupos carbonilo, alcohol y epóxidos. En la Tabla 4-5 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas de los picos obtenidos.

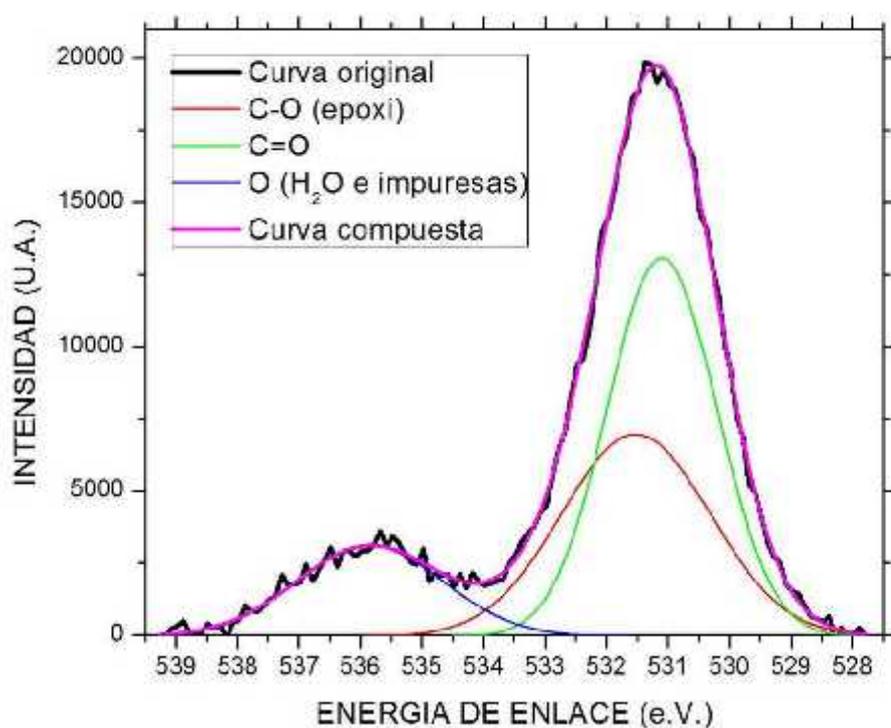


Figura 4-16. Espectro XPS (alta resolución) del pico O1s de GO.

Tabla 4-5. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro O1s de GO

Grupo funcional	Porcentaje
C=O	48.7 %
C-O	35.5 %
O	15.8 %
Total	100 %

En la Figura 4-17 se observa que la curva original del pico S2p presenta un máximo en 168.5 eV. La deconvolución (aproximación Gaussiana) de la curva original dio como resultado la presencia de 2 picos, cuyas intensidades máximas se ubicaron en 168.4 y 169.7 eV, que se asociaron a la formación de sales derivadas del ácido sulfúrico (sulfitos y sulfatos) [38, 65]. La presencia de azufre en GO obtenido por el método de Hummers, coincide con lo reportado por otros autores [38, 67]. En la Tabla 4-6 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas de los picos obtenidos.

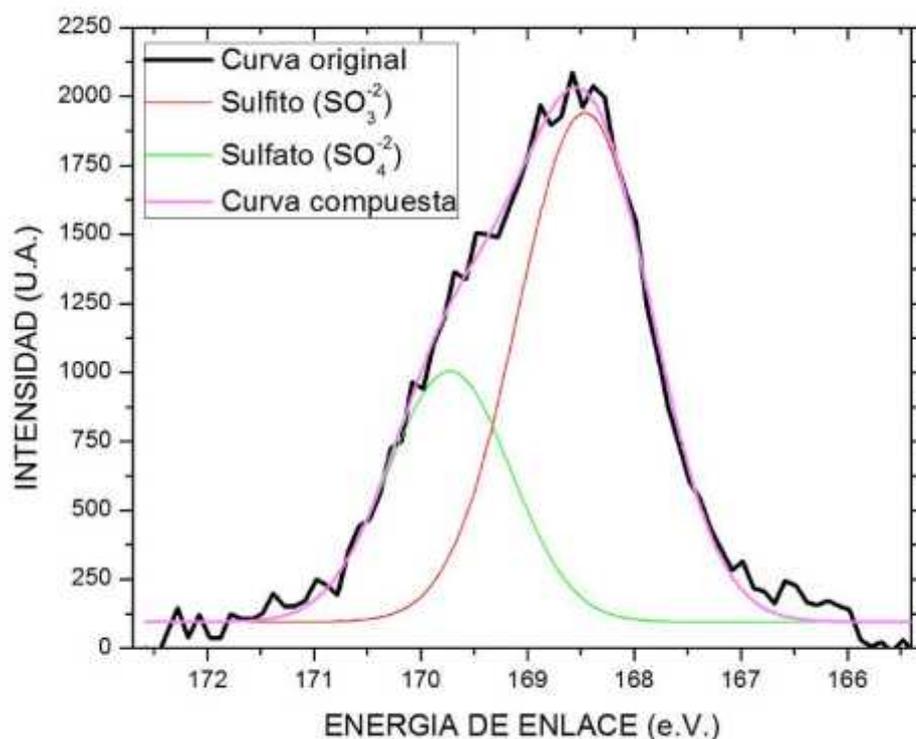


Figura 4- 17. Espectro XPS (alta resolución) del pico S2p de GO

Tabla 4-6. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro S2p de GO

Grupo funcional	Porcentaje
SO ₃ ⁻²	69 %
SO ₄ ⁻²	31 %
Total	100 %

En las Figuras 4-18, 4-19 y 4-20 se observan los espectros XPS de alta resolución de GODA de los picos de C1s, O1s y N1s, respectivamente. En la Figura 4-18 se observa que la curva original del pico C1s presenta un máximo en aproximadamente 283.9 eV. La deconvolución (aproximación Gaussiana) de este pico dio como resultado la presencia de 4 picos, cuyas intensidades máximas se ubicaron en 284.0, 285.6, 287.1 y 289.0 eV, que se asociaron al enlace C=C del grafito, al enlace C-N de amina, C-O de alcohol, y C=O de carbonilo o carboxilo, respectivamente [42, 65, 66]. Estos resultados corresponden a los grupos funcionales que se obtuvieron con FTIR para el compuesto GODA. *Li et al.* (2011) y *Yu et al.* (2014), observaron menor intensidad de los picos del espectro C1s para óxido de grafito funcionalizado con una amina y la presencia de un nuevo pico en aproximadamente 285.5 eV [40, 66]. Comparando los espectros C1s de GO y GODA, se observa este mismo comportamiento. En la Tabla 4-7 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas en los picos obtenidos.

La Figura 4-19 muestra que la curva original del pico O1s presenta un máximo en aproximadamente 530.8 eV. La deconvolución (aproximación Gaussiana) de este pico dio como resultado la presencia de 2 picos, cuyas intensidades máximas se ubicaron en 530.6 y 531.4 eV, que se asociaron al enlace C=O de carbonilo, y C-O de alcohol, respectivamente [42, 65]. Estos resultados corresponden a los grupos funcionales que se observaron con FTIR para el compuesto GODA. Cabe destacar que en la deconvolución obtenida no se obtuvo el pico de O relacionada a la

presencia de agua o de otros compuestos oxigenados adheridos a la superficie. Se ha reportado que en compuestos de óxido de grafito funcionalizados con aminas, el producto contiene menor cantidad de agua adsorbida, debido a la naturaleza hidrofóbica que le otorgan los grupos alquilo de la alquilamina [40, 41]. En la Tabla 4-8 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas en los picos obtenidos.

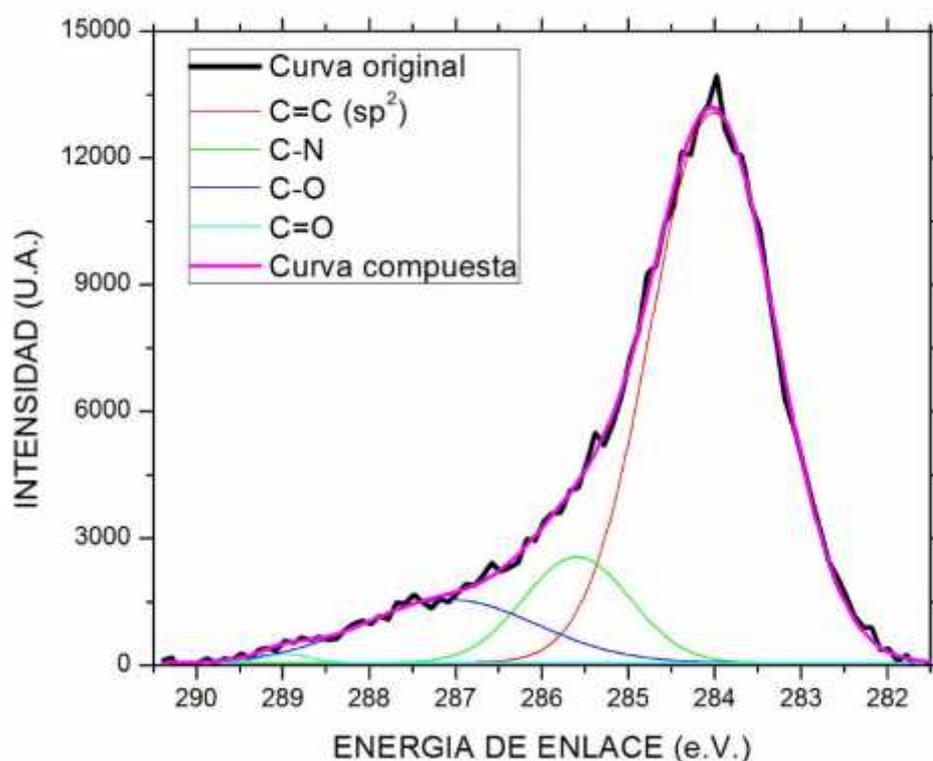


Figura 4-18. Espectro XPS (alta resolución) del pico C1s de GODA.

Tabla 4-7. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro C1s de GODA

Grupo funcional	Porcentaje
C=C	75.1 %
C-N	12.3 %
C-O	12.1 %
C=O	0.5 %
Total	100 %

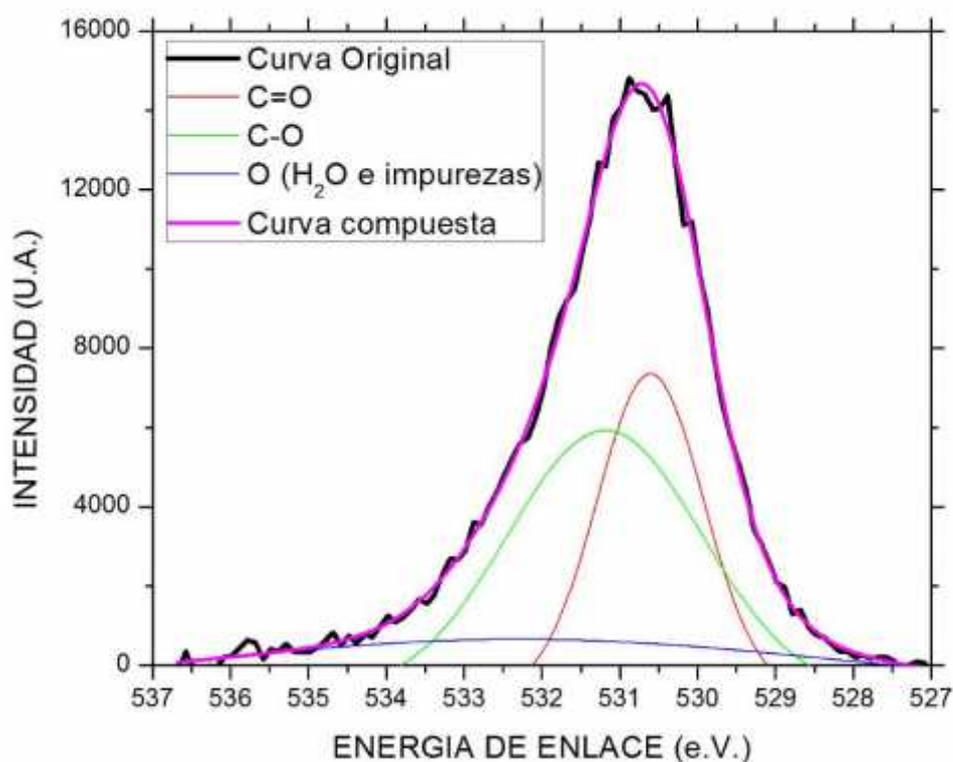


Figura 4-19. Espectro XPS (alta resolución) del pico O1s de GODA.

Tabla 4-8. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro S2p de GODA

Grupo funcional	Porcentaje
C=O	47.8 %
C-O	52.2 %
Total	100 %

En la Figura 4-20 se observa que la curva original del pico N1s presenta un máximo en aproximadamente 399.2 eV. La deconvolución (aproximación Gaussiana) de este pico dio como resultado la presencia de 4 picos, cuyas intensidades máximas se ubicaron en 397.6, 398.4, 399.2, y 399.8 eV, que se asociaron a la presencia de amina primaria (R-NH₂), amina secundaria (R-NH-R), amidas (R-NH-C(O)-R) y aminas terciarias ((R)₃-N), respectivamente [9, 42, 57, 65, 66, 68–70]. El pico de amina

primaria se atribuye al compuesto DA que no se ancló químicamente a la superficie, mientras que los picos de amina secundaria, amida y amina terciaria, corresponden a los compuestos anclados químicamente de DA en la superficie de GO o al compuesto formado por la DA cuando ocurren reacciones de deshidrogenación ocasionado por los grupos OH de la superficie [68]. La presencia de enlaces C-N coincide con los grupos funcionales que se observaron con FTIR para el compuesto GODA. En la Tabla 4-9 se presentan los porcentajes de las áreas calculadas en los picos obtenidos. Con esta técnica analítica se confirma la presencia de grupos funcionales con oxígeno (el de mayor interés es el grupo epóxido) en la superficie del GO. En el compuesto GODA se tienen grupos funcionales con oxígeno y se diferencia de GO por contener nitrógeno, esto es así debido a la presencia de la DA anclada a la superficie.

Esta técnica analítica determinó la presencia de grupos funcionales (estados de oxidación) en el GO y GODA. Confirmó el resultado obtenido por otras técnicas analíticas antes mencionadas (FTIR, EDX), sobretodo, la presencia de grupos epóxido en la superficie de GO y la presencia del grupo amina en la superficie de GODA. En el capítulo 7, sección 1, se presentan las ecuaciones utilizadas y los parámetros generados por el programa OriginLab 2015® en cada deconvolución realizada a los picos de los espectros de alta resolución.

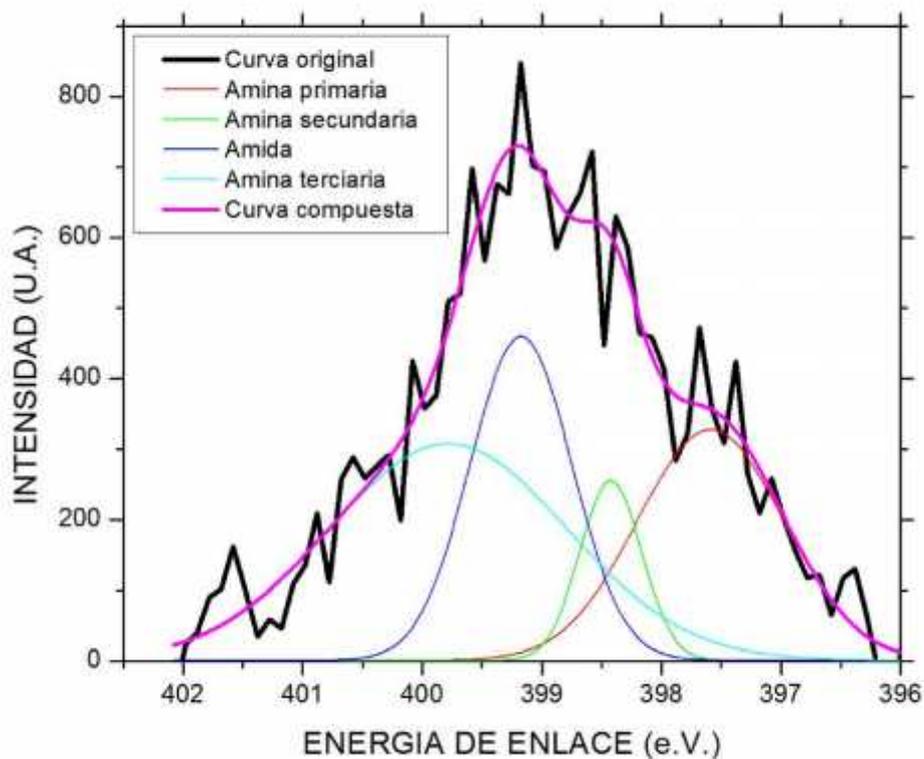


Figura 4-20. Espectro XPS (alta resolución) del pico N1s de GODA.

Tabla 4-9. Porcentajes de las áreas correspondientes a los picos calculados en el espectro N1s de GODA

Grupo funcional	Porcentaje
R-NH ₂	26.1 %
R-NH-R	8.6 %
R-NH-C(O)-R	25.5 %
(R) ₃ -N	39.9 %
Total	100 %

4.5. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se utiliza para constatar la estructura cristalina de un material mediante la medición de los ángulos e intensidades de los rayos difractados, los átomos del cristal dirigen los haces difractados

de rayos a muchas direcciones específicas. Mediante esta técnica se puede estimar la posición del cristal, su enlace químico, sus defectos, entre otras características [71].

La difracción de rayos X proporciona tres tipos de información estructural de los materiales con grafeno (distancia interplanar, espesor y número de capas de grafenos). La distancia interplanar se calcula utilizando la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$) en donde λ es la longitud de onda del rayo X, θ es el ángulo de dispersión, n es un entero que representa el orden del pico de difracción, d es la distancia entre planos, (h,k,l) son los índices de Miller [71, 72]. En el caso del grafito o el grafeno multicapa tiene planos (002) y $d_{(002)}$ es la distancia entre planos [71].

La ecuación de Scherrer ($D_{(002)} = K\lambda / (B\cos\theta)$) se utiliza para calcular el espesor de la lámina o láminas de grafeno, donde $D_{(002)}$ es el espesor del cristal, en este caso el espesor de las láminas de grafeno, K es una constante que depende de la forma (0.89), λ es la longitud de onda, B es conocido en inglés como “FWHM” (se traduce como el ancho total a la mitad del máximo), y θ es el ángulo de dispersión. El número de láminas de grafeno se puede determinar con la ecuación siguiente: $N_{GP} = D_{002}/d_{002}$ [71].

En la Figura 4-21 se observan los difractogramas de G, GO y GODA. En la Tabla 4-10 se presenta el ángulo de difracción (θ), la distancia interlaminar calculada ($d_{(002)}$), el espesor del cristal ($D_{(002)}$) y el número de láminas (N_{GP}). El cálculo de FWHM se realizó mediante el software OriginLab 2015[®]. El valor de $\lambda = 1.7418 \text{ \AA}$ y se utilizó el valor de $K=0.89$ reportado [71]. Los ángulos de los picos y FWHM se transformaron a radianes antes de sustituir los valores a la ecuación de Scherrer.

GO y GODA presentan por lo menos dos picos de difracción por debajo del ángulo de difracción característico para G ($2\theta = 26.54^\circ$), esto significa que las muestra presentan policristales con diferentes

espaciamientos $d_{(002)}$. Marcano *et al.* (2010) reportan que la distancia interlaminar en óxidos de grafito es proporcional al grado de oxidación; cuando existen picos muy cercanos o en el mismo ángulo del pico característico del grafito, éstos están relacionados a la existencia de trazas de material no reaccionante [12].

El material GODA presenta por lo menos 9 picos apreciables por debajo del ángulo $2\theta = 26.54^\circ$, el más intenso en $2\theta = 7.36^\circ$. Estos resultados sugieren que la muestra presenta una combinación de óxido de grafeno intercalado (funcionalizado) con amina y material sin reaccionar.

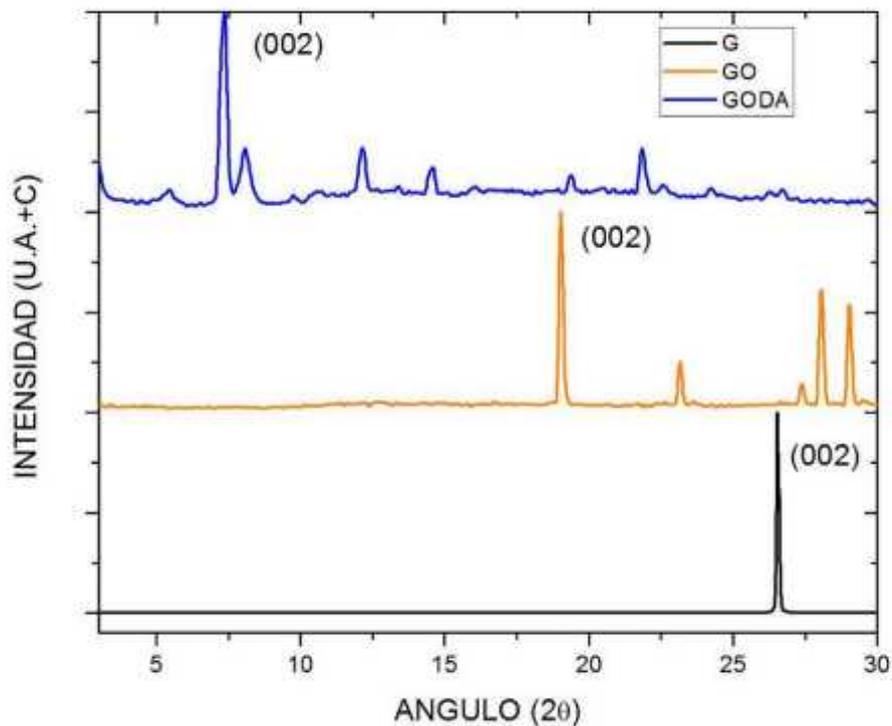


Figura 4-21. Difractograma comparativo de los materiales G, GO y GODA.

Tabla 4-10. Parámetros obtenidos con la Ley de Bragg y la Ecuación de Scherrer.

Compuesto		$d_{(002)}$	$D_{(002)}$	N_{GP}
G	26.54 °	3.35 Å	785.41 Å	234.45=234
GO	19.04 °	4.66 Å	552.92 Å	118.65=118
GODA	7.36 °	12.00 Å	321.19 Å	26.77=26

Aplicando la ecuación de la Ley de Bragg, se observó que G tenía un espaciamiento $d_{(002)}=3.35$ Å, que coincide con el valor típico para el grafito [5, 12, 22]. El espacio basal del grafito incrementó hasta 4.66 Å debido al injerto de grupos funcionales durante la reacción de oxidación, este espaciamiento se incrementó aún más cuando el GO fue injertado con la amina hasta 12 Å. Marcano *et al.* (2010) reportaron espaciamientos $d_{(002)}$ entre 8 y 9 Å para los óxidos de grafito [12].

El funcionalizar el GO con DA produce un cambio significativo en la distancia interlaminar que representa un incremento de 3.5 veces la distancia original de G. Li *et al.* (2011) reportaron un espaciamiento de 18 Å al funcionalizar con octadecilamina [40]. Para el compuesto GODA se obtuvo distancias interlaminares menores debido a la menor longitud de la cadena de la DA con respecto a octadecilamina.

Es importante notar que en el difractograma de GODA se observa un pico a un ángulo $2\theta = 5.42^\circ$ en la Figura 4-21. Utilizando las características de este pico se calculó la distancia $d_{(002)}=18.4$ Å, el espesor del cristal $D_{(002)}=154.21$ Å y el número de láminas asociadas $N_{GP}=8.38$. En este caso, la distancia interplanar coincide con lo reportado por Li *et al.* (2011) [40].

Bourlinos *et al.*, 2003 reportó una ecuación teórica para calcular la distancia $d_{(002)}$ de óxido de grafito funcionalizado con una amina alifática, y obtuvo para DA los siguientes resultados: 14.8 Å obtenido por DRX y 18.5 con su ecuación [39].

Con esta técnica analítica se observó que el material de origen (G) es un monocristal con espesor de 785 Å. La reacción de oxidación provocó que el material presente policristales con diferentes espaciamentos interlaminares y espesores. La funcionalización con DA incrementa el espaciamiento interlaminar en mayor medida y se obtuvo un material expandido.

Se obtuvieron también los difractogramas de los materiales compuestos PP/GODA. En la Figura 4-22 se observa un comparativo de los materiales mezclados. Los espectros obtenidos para las 3 composiciones no muestran diferencias entre ellos. Los picos de difracción se observaron en ángulos 2θ de 14, 16.8, 18.5, 21, 21.7 y 25.3 °.

Se ha observado que cuando existe exfoliación del grafito, los picos que se encuentran a bajos ángulos de difracción desaparecen o no son distinguibles, dejando el patrón de difracción al polímero puro [7]. Comparando con el difractograma de GODA, se observa que los picos intensos asociados al plano (002) en $2\theta = 7.36$ o 5.42 °, no se distinguen. Puede suponerse que algunos fragmentos que se encontraban expandidos, lograron exfoliarse completamente. Sin embargo, otros grupos de cristales menos expandidos no se expandieron. Esta afirmación se puede corroborar con las imágenes TEM obtenidas y que se muestran en secciones siguientes, en donde se observan algunos fragmentos aglomerados y otros completamente expandidos o exfoliados.

En el trabajo de El Achaby *et al.* (2012) se realizó un estudio similar al presentado, variando las concentraciones desde 0.2 hasta 3 % de nanohojuelas de grafito (GN) en una matriz de PP [33]. GN se obtuvo con la oxidación del grafito por el Método de Hummers y posterior sonicación y reducción con hidracina. Obtuvieron difractogramas similares para las diferentes concentraciones, con picos en 14.1, 16.9, 21.2, 21.9, 25.5, y 28.6 °, correspondiente a los planos (110), (040), (130), (111), (131) +(041),

(150) + (060) y (220), respectivamente, que corresponden a la forma cristalina α -PP. De igual manera mencionan que el pico de baja intensidad en $2\theta = 16.2^\circ$, corresponde al plano (3,0,0) de α -PP [33]. Hay una diferencia en los resultados obtenidos en este trabajo con el de El Achaby *et.al.* (2012), mientras ellos obtienen un cambio de β -PP (PP puro) a α -PP (todos los compuestos PP/GN), en este trabajo se observa una transición de β -PP a α -PP conforme aumenta la concentración de GODA. Otra coincidencia con el trabajo de estos autores es que no aparece el pico de difracción del grafito ($2\theta = 26.54^\circ$), esta observación la relacionan a una buena dispersión de GN en la matriz de PP. Una diferencia importante es que la partícula GN no presenta patrones de difracción, mientras que GODA si los presenta.

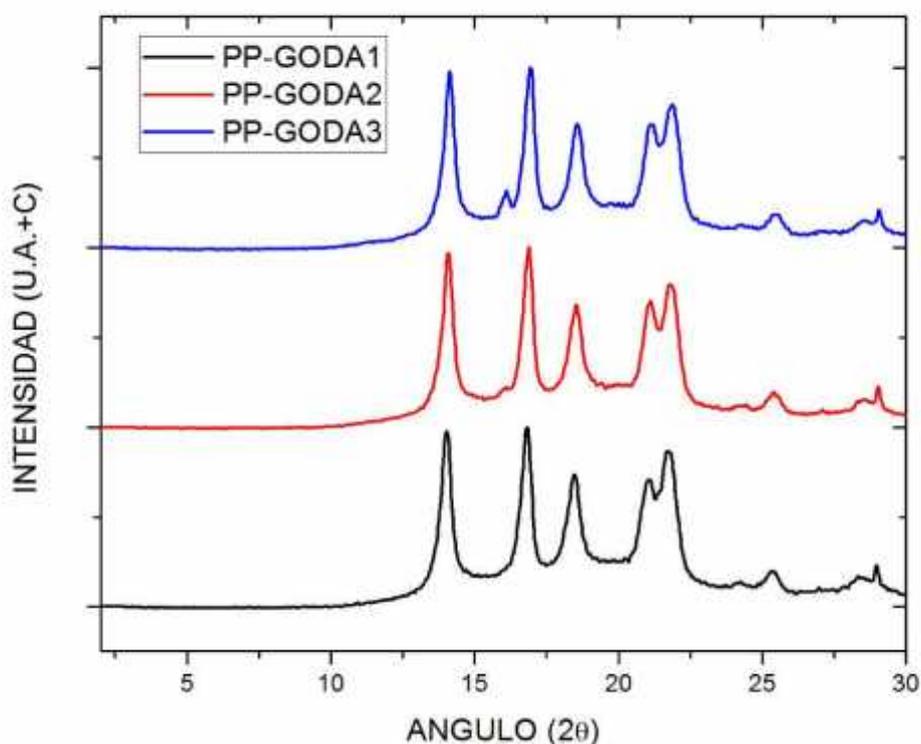


Figura 4-22. Diffractograma comparativo de PP/GODA

De manera que con esta técnica se demostró que se parte de un material ordenado con distancias interplanares (002) de 3.35 Å. La oxidación y posterior funcionalización provocaron diferentes arreglos cristalinos y expansiones en la galería.

4.6. Pruebas Mecánicas a Tensión

Mediante esta técnica se determinó el módulo elástico, la resistencia a la tensión y la deformación a la rotura. El módulo elástico nos permite determinar la rigidez (oposición que ejerce un material para deformarse) del material mediante el cálculo de la pendiente a bajas deformaciones (2-3 %). La resistencia a la tensión es el esfuerzo máximo que un material puede resistir antes de romper, sea por fractura o por deformación excesiva. Dependiendo del comportamiento mecánico del material, es posible que coincidan el punto de fluencia y el punto de la rotura [73].

Las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos se calcularon de las gráficas esfuerzo () vs. deformación (). En el Anexo 2 se encuentran las curvas que representan cada uno de los ensayos a tensión realizados al PP puro y a los materiales compuestos. En la Figura 4-23, se muestra un gráfico comparativo de las curvas vs. típicas de los materiales compuestos con diferente contenido de G y GODA, con respecto al PP puro.

De las curvas vs. de los materiales con G se observaron cambios mínimos en la inclinación de la pendiente (módulo de Young) en la región de la zona elástica respecto al PP puro. Por otro lado, es evidente que la deformación máxima y la resistencia mecánica disminuyeron con el contenido de G. Afroze *et al.* (2012) realizó un estudio comparativo añadiendo grafito o talco (0-10 % en peso) a una matriz de PP; se reportó que el grafito produce un incremento del módulo de Young conforme

aumenta la concentración, mientras que disminuyen la resistencia a tensión y la deformación. La disminución de la resistencia y de la elongación se asocia a una pobre interacción entre el relleno y la matriz [74]. El resultado anterior coincide de manera general con el comportamiento obtenido en este trabajo.

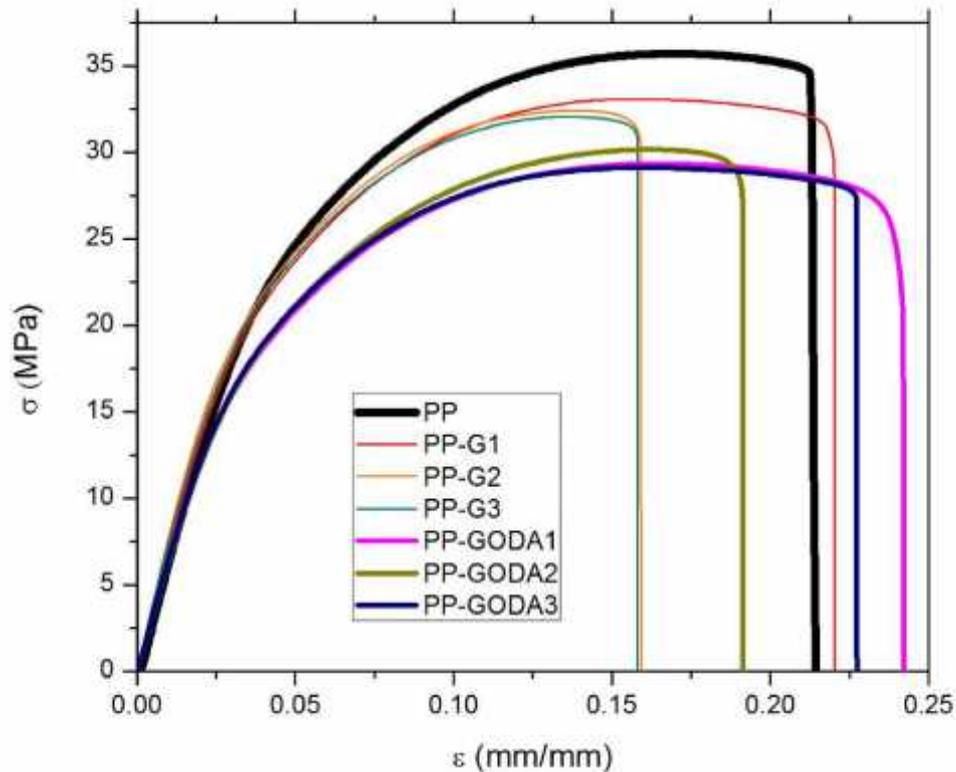


Figura 4-23. Curvas σ vs ϵ de los materiales mezclados.

Se observó un comportamiento diferente de las curvas σ vs ϵ de los materiales conteniendo GODA; estos materiales se mostraron menos resistentes pero más dúctiles que sus contrapartes de G. En el trabajo de Chaharmahali *et al.* (2014) se obtuvo un material compuesto mezclado en fundido de PP/bagazo (material lignocelulósico)/NG y agente de acoplamiento (anhídrido maléico), reportando un incremento en la deformación a la rotura al incorporar NG. Este comportamiento lo atribuye a la alta relación de aspecto del grafeno y las interacciones entre el grafeno

y la matriz polimérica. También demuestra que cuando se agrega más del 1 % en peso de NG, se forman aglomerados que disminuyen la resistencia mecánica y el módulo de Young en el material compuesto final [75]. Ren *et al.* (2014) funcionalizaron GO con DA y lo incorporaron en HDPE, realizaron una comparación entre GODA y GODA reducido químicamente, obteniendo en ambos casos un incremento del módulo de Young de alrededor del 7 % y 20 % cuando se agrega 0.1 % y 1 %, respectivamente; los autores atribuyeron el incremento en las propiedades mecánicas a una buena interacción entre el relleno y la matriz, ocasionado por la afinidad química que le otorga la cadena alifática (hidrofóbica) anclada al GO [44].

Song *et al.* (2011) obtuvieron un material compuesto utilizando PP y grafeno exfoliado (0-2 % en peso), obteniendo un incremento de la resistencia a tensión de alrededor del 75 % con el 1 % de relleno [76].

En la Tabla 4-3 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas (módulo de Young, esfuerzo máximo o resistencia mecánica y deformación a la rotura). Se observó que el módulo de Young incrementó alrededor de 3.2-12.8 % para los compuestos PP/G y disminuyó alrededor de 3.4-5.4 % para los compuestos PP/GODA. La resistencia a tensión disminuyó para ambos compuestos, entre 7.7-10.8 % para PP/G y entre 15.9-17.5 % para los compuestos PP/GODA. La deformación a la rotura es la propiedad que presenta cambios significativos con respecto al PP. Se observó una disminución en la deformación a la rotura entre 1.6-28.9 % en los compuestos PP/G, y un incremento de hasta 16 % para los compuestos PP/GODA.

Tabla 4-11. Propiedades Mecánicas a Tensión

Compuesto	Módulo elástico E (MPa)	Resistencia mecánica σ_{max} (MPa)	Deformación a la rotura ϵ (m/m)
PP	691.82 (21.05)*	35.38 (1.35)*	0.218 (0.069)*
PP-G1	714.13 (16.59)*	32.64 (1.31)*	0.215 (0.034)*
PP-G2	761.40 (31.92)*	32.20 (1.09)*	0.164 (0.024)*
PP-G3	780.76 (20.76)*	31.56 (1.50)*	0.155 (0.033)*
PP-GODA1	658.54 (22.69)*	29.74 (1.01)*	0.255 (0.054)*
PP-GODA2	654.25 (14.25)*	29.19 (0.97)*	0.211 (0.054)*
PP-GODA3	668.06 (14.09)*	29.30 (0.54)*	0.203 (0.043)*

* Representa la desviación estándar.

De los resultados obtenidos se observa que el material con G le otorga mayor rigidez al PP, esto puede deberse al incremento en la cristalinidad del material. Se ha reportado que en materiales semicristalinos (como el PP) que el grafito o grafito expandido funcionan como agentes de nucleación [31, 33]. Sin embargo, la disminución de la resistencia y de la deformación se puede asociar a una pobre interacción en la interfase [74]. El material GODA no influye en la rigidez del PP, mientras que el incremento en la deformación máxima puede asociarse a una mayor afinidad entre los materiales, ocasionada por el grupo alifático de la DA [44]. La disminución en la resistencia puede deberse a una pobre distribución del óxido de grafeno intercalado [8], la presencia de aglomerados pueden ser puntos de falla para el material.

4.7. Caracterización Eléctrica

Los materiales compuestos polímero/grafito expandido han presentado mejoras en la conductividad eléctrica al incorporar bajas cantidades del relleno (0.1-2 % en peso) [31]. En el trabajo de Potts *et al.*

(2011) se reporta que el umbral de percolación (concentración en la cual el material presenta un cambio abrupto en la resistividad) para muestras PP/grafito-expandido es de 0.7 % en peso y fue obtenido por Kalaitzidou *et al* (2007) con un tipo de nanomaterial nombrado como GNP [31]. La conductividad más alta que se registró fue de $5 \cdot 10^{-3}$ (S/cm) (con 10 % peso).

Shepelev y Kenig *et al.* (2013) reportan que la formación de una red para la transmisión de la corriente en una matriz de PP, se presenta para valores de 15 % en peso de materiales de grafeno expandido [46].

La caracterización eléctrica se realizó midiendo la resistividad volumétrica del material. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-24.

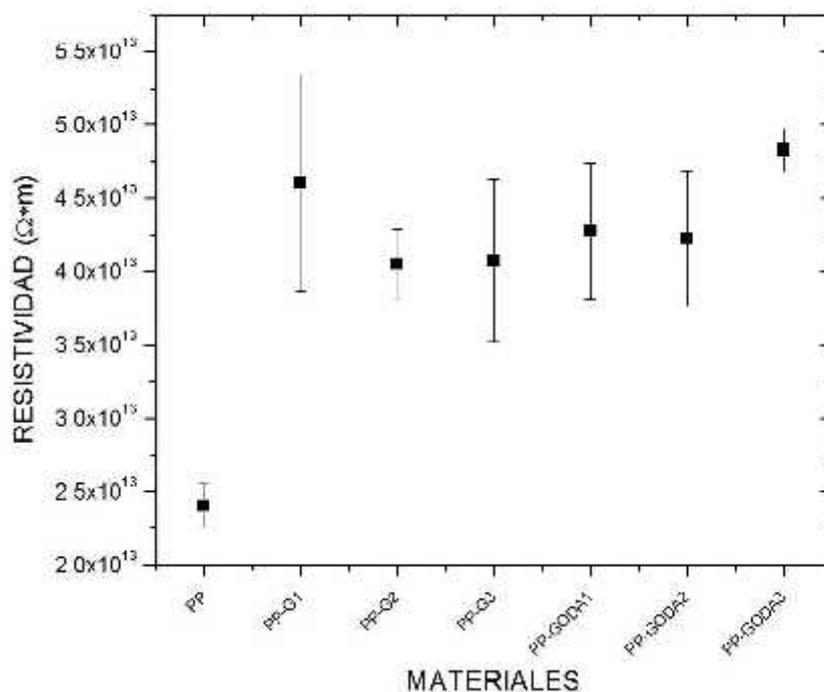


Figura 4-24. Diagrama de desviación de las Resistividades Volumétricas de los materiales compuestos

Las probetas que se obtuvieron (Figura 3-4) presentan una distribución uniforme del material (macroscópicamente), sin embargo a escala microscópica se observa una mala distribución. A pesar de que

existen aglomerados (observado en imágenes TEM en la sección siguiente) se observó intercalamiento en las láminas de grafito.

No se observó una mejora en las propiedades eléctricas del material, posiblemente por la falta de un método de reducción química posterior a la funcionalización o simplemente porque no se tiene suficiente material incorporado a la matriz para formar la red percolativa. En este trabajo se pretendía que el material condujera a bajas concentraciones, como lo reportan por Potts *et al.* (2011) [31]. Es posible que aumentando la concentración de GODA hasta valores de 10-15 % se pudiese incrementar la conductividad del compuesto.

4.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La imagen en un microscopio electrónico de transmisión está formada por un haz de electrones que atraviesa una probeta. Es posible a través de esta técnica observar detalles de la microestructura interna de los materiales. Los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o por los defectos presentes en el material. Los materiales que se analizan con un TEM deben de ser muy delgados para garantizar que los haces de electrones atraviesen la muestra, debido a que los sólidos absorben los haces de electrones. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen [77].

Los electrones que se generan en el equipo TEM tienen longitudes de onda muy cortas, que permiten que se puedan observar objetos muy pequeños y que se logren magnificaciones de hasta 1 millón de veces y dimensiones de decenas de nanómetros [78].

El grafeno es un conductor eléctrico y térmico, es un material muy resistente, muy delgado y tiene una estructura muy ordenada. Estas propiedades lo convierten en el soporte ideal de esta microscopía [24].

En las Figuras 4-25 y 4-26 se observan imágenes TEM del GO y GODA, respectivamente; y en las Figuras 4-27, 4-28 y 4-29 se observan imágenes TEM de PP-GODA1, PP-GODA2 y PP-GODA3, respectivamente. En el Anexo 3 se presenta una colección de imágenes que se tomaron a estos mismos materiales en diferentes regiones de la muestra.

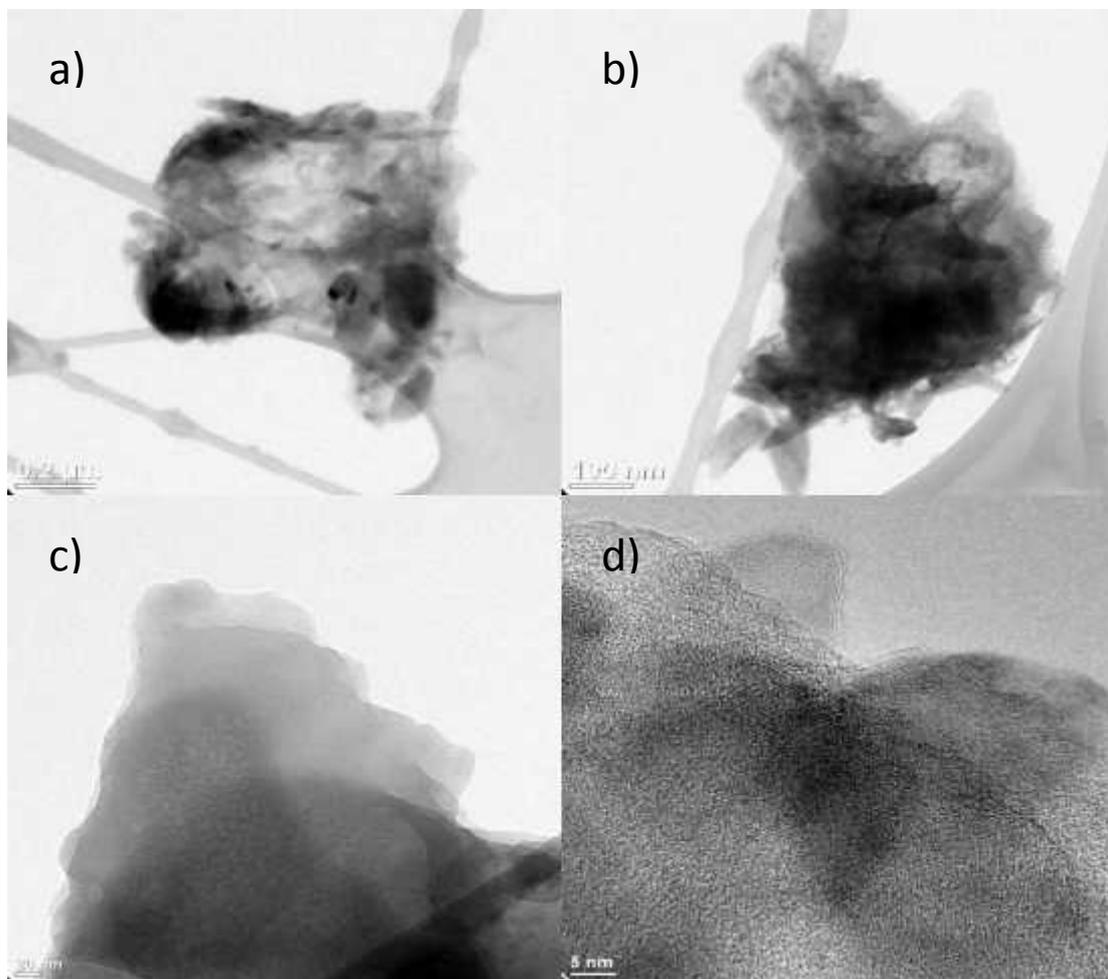


Figura 4-25. Imágenes TEM de GO.

En las Figuras 4-25 a) y b), se observan estructuras con diferentes densidades, es probable que sean estructuras de grafito o de grafito expandido. No es posible estimar el espesor de las estructuras, sin embargo,

en la Figura 4-25 b), se puede distinguir la presencia de hojuelas desordenadas que probablemente tengan espesores menores a los 100 nm. En la Figura 4-25 c, se realizó un acercamiento a una estructura laminar, por las diferentes densidades mostradas en la imagen, se interpreta que las hojuelas tienen diferente forma en sus bordes y desordenadas. En la Figura 4-25 d), se confirma que existen láminas muy delgadas que sobresalen de la estructura principal (poco densas). Marcano *et al.* (2010) obtuvieron imágenes TEM a similares magnificaciones para óxido de grafito, obtuvieron imágenes de estructuras laminares muy grandes (estructuras laminares micrométricas) de bajo espesor (espesor nanométrico) [12]. Existe coincidencia con el resultado obtenido.

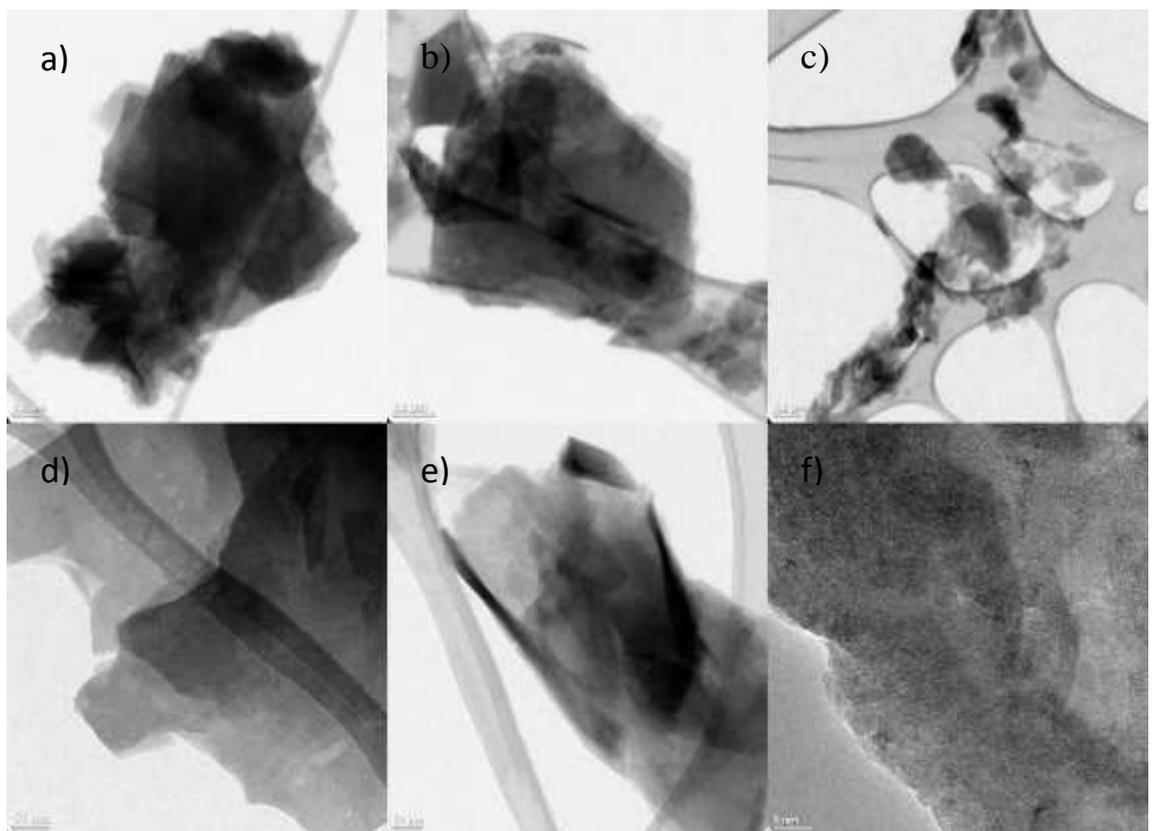


Figura 4-26. Imágenes TEM de GODA.

En la Figura 4-26 a), b) y c), se observan estructuras con diferentes densidades (más evidentes que en la imágenes de GO), algunas láminas

poco densas con diferente orientación con respecto a otras capas densas. Esto sugiere que el material se encuentra expandido y ordenado debido a la intercalación de la amina. En la Figura d) y e) se realizó un acercamiento a una de las estructuras laminares, es posible observar con mayor detalle las diferentes densidades, que sugiere el apilamiento de estructuras que no tienen la misma forma en sus bordes. En la Figura 4-26 d), se observa con mayor detalle el borde de una de estas estructuras laminares, presentando diferentes densidades a lo largo de éste, lo que sugiere la presencia de apilamientos. Hu *et al.* (2010) muestran una imagen TEM de una estructura funcionalizada con amina, señalan en un borde de una estructura laminar, una lámina delgada que sugieren se trata de una lámina de grafeno [43]. Las imágenes de GODA muestran similares estructuras, que sugieren la presencia de láminas que probablemente sean grafenos multicapa, de acuerdo a las definiciones de la revista *Carbon* [9].

En la Figura 4-27 se muestra fotografías TEM del material compuesto de PP con GODA; en la Figura 4-27 a), se observa una fracción de un material denso, es probablemente que sea un cristal de grafito o un grafito expandido. El material presenta un tamaño observable menor a los 100 nm tratándose de una nanohojuela de grafito, de acuerdo a la nomenclatura para los compuestos de grafito o grafeno de la revista *Carbon* [9]. En la Figura 4-27 b) se realizó un acercamiento de material. Se observan algunas hojuelas que se extienden fuera del aglomerado denso. Estas hojuelas se observan con algunos “doblecitos y transparencias”, que permiten suponer que se tiene un material muy delgado que deja pasar a los electrones. Las dimensiones de estas hojuelas son de aproximadamente 10-50 nm tratándose de “grafito exfoliado” [9]. En la Figura 4-27 c) se observa este mismo material con una magnificación mayor. La zona más densa parece tener un espesor de 50 nm. Sin embargo, otras hojuelas de menor densidad (menos oscuras) son observables y se estima un espesor de 10 a

25 nm. Se puede concluir que el proceso de mezclado en fundido a bajas concentraciones de GODA promueve la erosión de los aglomerados de material conductor; sin embargo, el material es pobremente dispersado.

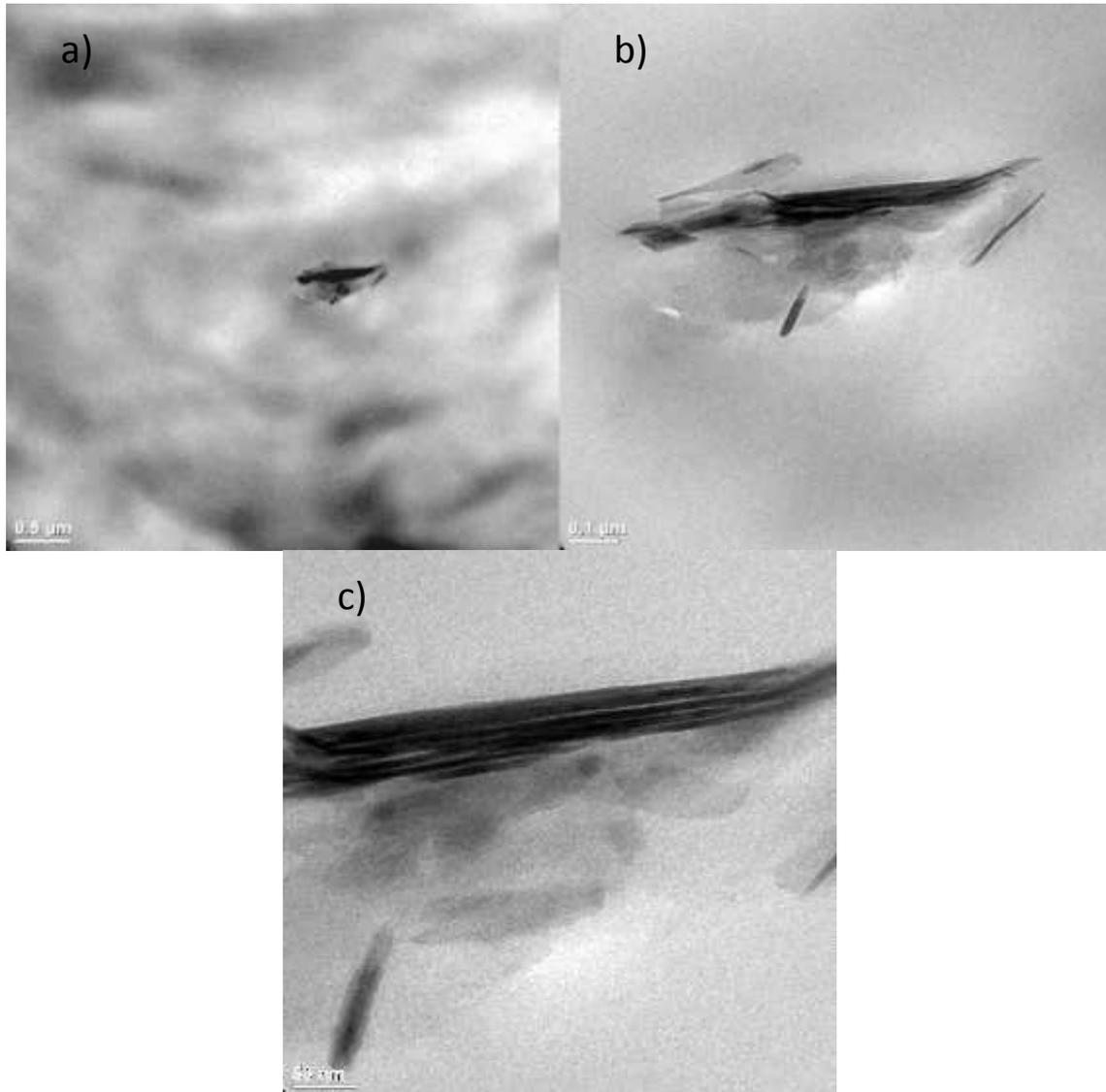


Figura 4-27. Imágenes TEM del PP-GODAl

En la Figura 4-28 se observan estructuras en escala nanométrica. Es posible incluso observar láminas muy delgadas orientadas entre sí; esas estructuras siguen teniendo espesores nanométricos. Nuevamente, se pueden nombrar a estas estructuras como grafito exfoliado.

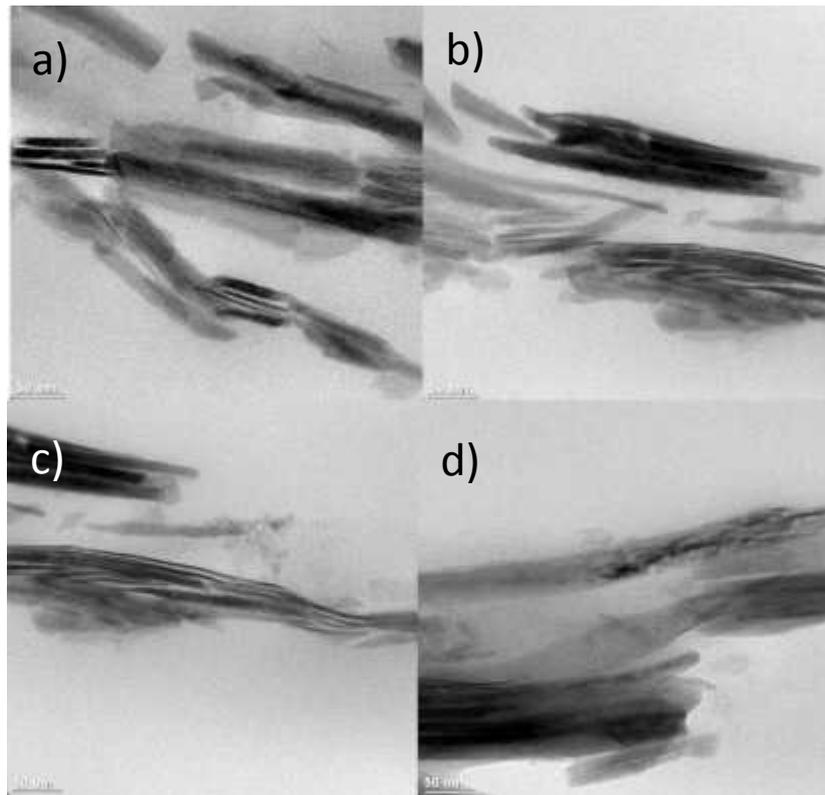


Figura 4-28. Imágenes TEM del PP-GODA2

Finalmente, en la Figura 4-29, se observa una estructura que presenta alta densidad, esto puede ser el apilamiento de varias capas del material; en las tres imágenes se observan estructuras “transparentes” que hacen suponer que se tienen láminas muy delgadas que dejan pasar el haz de electrones. En la Figura 4-29 c) es evidente la presencia de estructuras exfoliadas de grafito, con láminas que salen a través del plano y permiten observar espesores menores a los 10 nm. Nuevamente, se puede nombrar a esta estructura como grafito exfoliado. En base a las definiciones de la revista Carbon, es posible asignar la nomenclatura de nanohojuelas de grafito (graphite nanosheets) a algunas de las estructuras presentes en el material PP-GODA3.

En el trabajo de Shepelev & Kening (2013) mezclaron nanopartículas de grafeno (GNP) en una matriz de PP. La observación morfológica de PP/GNP lo realizaron por SEM, obteniendo imágenes de

láminas apiladas distribuidas en la matriz, no se observó exfoliación. Cuando se modifica las GNP con polioles o con sílica, se obtienen imágenes de grafito exfoliado con una morfología tipo red.[46]

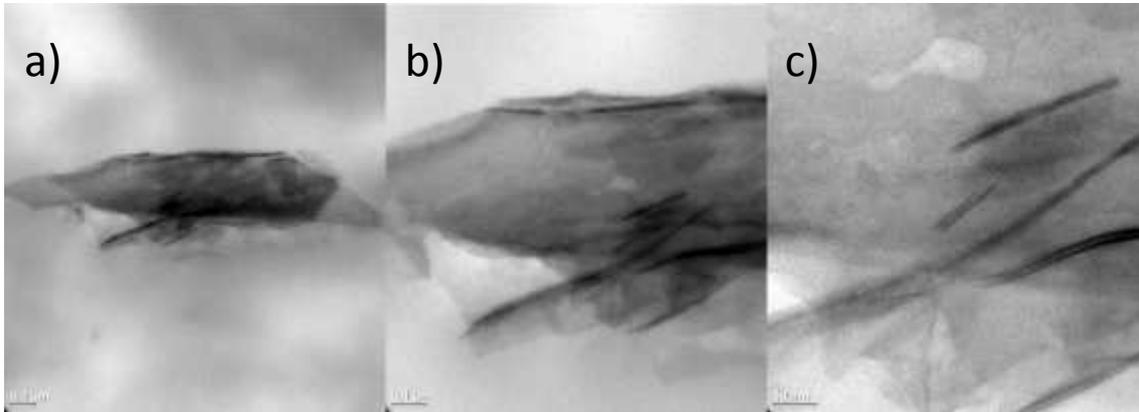


Figura 4-29. Imágenes TEM del PP-GODA3

Potts *et al.* (2011), hicieron una comparación de imágenes TEM obtenidas de muestras de poliuretano/grafito expandido con diferente procesamiento (mezclado en fundido o solución), concluyendo que el procesado influye en la dispersión del material nanométrico, y que es mejor obtener el material en solución o por polimerización *in situ* que en mezclado en fundido. En las imágenes reportadas, se observa un material aglomerado cuando se obtiene el compuesto por mezclado en fundido y un material expandido o exfoliado cuando se realiza el mezclado en solución. Las imágenes de la Figura 4-29 tienen cierta similitud con la imagen que ellos reportan para un material exfoliado [31].

Con esta técnica se observó que el material GODA presenta una buena dispersión pero una distribución reducida en la matriz de PP. Esto puede relacionarse directamente con el comportamiento mecánico observado, en donde el material falla cuando se le aplica una fuerza (disminución de la resistencia mecánica) y en las pobres propiedades eléctricas. Sin embargo, en algunas zonas presenta intercalamiento o

exfoliación, que puede relacionarse a que el material se deforme más que el PP original, debido a que existe una mayor interacción interfacial.

Capítulo 5 Conclusiones y Observaciones

- El método de oxidación utilizado resultó en una expansión moderada del grafito y se llevó a cabo la funcionalización del GO con DA.
- Las imágenes SEM y TEM revelaron la estructura regular del grafito, la estructura desordenada del GO y la estructura expandida o exfoliada de GODA y PP-GODA.
- Los resultados de FTIR confirman la oxidación del grafito y la presencia de grupos funcionales de interés. Para el GO la presencia de epóxidos y para GODA la presencia de enlaces N-C y C-H de la cadena alifática.
- Se confirmó mediante EDX la existencia del elemento oxígeno en los materiales GO y GODA, y la presencia de nitrógeno en GODA. Mediante XPS se determinó la proporción de estos elementos y el grado de oxidación del grafito, y se demostró la amino-funcionalización.
- La amina intercalada en el óxido de grafeno se une químicamente mediante enlaces que corresponden a aminas primarias, secundarias y terciarias, debido a diferentes reacciones ocurridas en la superficie de GO. Las aminas secundarias son las que demuestran la formación del compuesto funcionalizado químicamente, cuando ocurre la apertura de los anillos epóxidos.
- Los resultados de la espectroscopia Raman mostraron que el ordenamiento del grafito es posible eliminarlo por las reacciones de oxidación y funcionalización.
- Las pruebas mecánicas a tensión demuestran que el grafito disminuye la tenacidad del material, mientras que GODA permite

conservarla sin detrimento significativo del módulo elástico o de la resistencia a tensión.

- Las pruebas de conductividad demuestran que el G y GODA no mejoran las propiedades de conducción a las concentraciones empleadas.
- El método de Hummers mejorado es una alternativa que puede llevar a obtener material de carbono expandido o exfoliado. La purificación de GO es de vital importancia para conservar las propiedades de conducción eléctrica del grafito. El material funcionalizado (GODA) tiene la capacidad de conservar la tenacidad del PP, pero no es un buen conductor de la electricidad.

Se sugiere un método de purificación más eficiente, la reducción química posterior a la funcionalización y modificar las condiciones de mezclado en fundido para promover la distribución de las partículas, lo anterior podría mejorar las propiedades de conducción eléctrica en el material compuesto final y las propiedades mecánicas.

Capítulo 6 Bibliografía

- [1] J. Pablo and G. Pérez, “La industria del plástico en México y el mundo,” *Comer. Exter.*, vol. 64, no. 5, pp. 6–9, 2014.
- [2] D. Hull, *Materiales compuestos*. Reverte, 1987.
- [3] A. Miravete, *Materiales compuestos 03: actas del V Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Zaragoza, 1, 2 y 3 de julio de 2003*. Reverte, 2003.
- [4] M. P. Groover, *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas*, Tercera. McGraw-Hill Interamericana, 2007.
- [5] J. W. Zondlo, “Graphite: Structure, Properties, and Applications,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, First., P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 1–58.
- [6] L. Dai, “Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 31–42, Jan. 2013.
- [7] M. R. Kamal and J. Uribe-Calderon, “Nanoparticles and Polymer Nanocomposites,” in *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 353–392.
- [8] B. Luo, M. Liang, M. Giersig, and L. Zhi, “Graphene-Based Materials for Clean Energy Applications,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. 2013, pp. 199–262.
- [9] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, and J. Zhang, “All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, 2013.
- [10] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, *Graphene Oxide: Physics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [11] M. Pumera, “Electrochemistry of Graphene -Based Nanomaterials,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 263–282.
- [12] D. Marcano, D. Kosynkin, and J. Berlin, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [13] K. I. Winey and R. a Vaia, “P olymer Nanocomposites,” *Mrs Bull.*, vol. 32, no. April, pp. 314–358, 2007.
- [14] W. Zhao and G. Chen, “Exfoliation of Graphite toward Graphene from Lab to Industry,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. 2013, pp. 169–198.
- [15] M. Matis, U. Kosidlo, F. Tonner, C. Glanz, and I. Kolaric, “Electrochemical Exfoliation: A Cost-Effective Approach to Produce Graphene Nanoplatelets in Bulk Quantities,” in *Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. 2013, pp. 139–168.
- [16] D. Verma, P. C. Gope, A. Shandilya, and A. Gupta, “Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites: A Review,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 67, no. 6, pp. 803–816,

May 2014.

- [17] F. L. Matthew and R. D. Rawlings, *Composite Materials*, Primera Ed. Woodhead Publishing Series in Composites Science, 1999.
- [18] A. Besednjak and U. E. Upc, *Materiales Compuestos*. 2009.
- [19] A. Miravete, *Materiales compuestos, Volume 1*. Reverte, 2003.
- [20] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. New York: CRC Press, 2007.
- [21] C. P. Poole and F. J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*. Reverte, 2007.
- [22] D. D. L. Chung, “Review Graphite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 1475–1489, 2002.
- [23] A. K. Nandi, R. K. Layek, S. Samanta, and D. P. Chatterjee, “Polymer-Functionalized Graphene via Atom Transfer Radical Polymerization Route for Graphene-Based Polymer Nanocomposites,” in *Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 393–422.
- [24] V. Skákalová, D. S. Lee, and A. B. Kaiser, “Different Characterization Techniques to Evaluate Graphene and Its Properties,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites.*, Primera., P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 95–137.
- [25] I. Srivastava, M. A. Rafiee, F. Yavari, J. Rafiee, and N. Koratkar, “Epoxy Nanocomposites: Graphene a Promising Filler,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, Primera., P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 315–352.
- [26] S. Stankovich, D. a Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. a Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Graphene-based composite materials.,” *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006.
- [27] S. C. Jana and L. Du, “Highly Filled Graphite-Polymer Composites: Synthesis, Processing, and Characterization,” in *Graphite, Graphene, and ther Polymer Nanocomposites*, Primera., P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 557–590.
- [28] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. Hoon, S. Bose, and J. Hee, “Recent advances in graphene based polymer composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [29] Q. Bao, D. Tang, H. Zhang, and K. P. Loh, “Graphene-Polymer Composites for Pulse Lasers,” in *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites*, Primera Ed., P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 283–314.
- [30] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, and H. C. Schniepp, “Methods of graphite exfoliation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 48, pp. 24992–25002, 2012.
- [31] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “Graphene-based polymer nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, Jan. 2011.
- [32] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, “Graphene

- based materials: Past, present and future,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [33] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el Kacem Qaiss, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, “Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing,” *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 5, pp. 733–744, May 2012.
- [34] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, “Graphene/Polymer Nanocomposites,” in *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*, Primera., M. Prithu and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 513–556.
- [35] O. Papaianina and M. Savoskin, “Graphite Oxide—Stages of Formation and a New View on Its Structure,” *Theor. Exp. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 81–87, 2013.
- [36] G. Lin, I. Noda, and J. E. Mark, “Synthesis and Properties of Graphene-Based Nanocomposites in a Biodegradable Polymer,” in *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 423–446.
- [37] A. Sinitskii and J. M. Tour, “Chemical Approaches to Produce Graphene Oxide and Related Materials,” in *Graphene Nanoelectronics*, Boston, MA: Springer US, 2012, pp. 205–234.
- [38] C. Petit, M. Seredych, and T. J. Bandosz, “Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 48, p. 9176, 2009.
- [39] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, and I. Dékány, “Graphite Oxide : Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids,” *Langmuir*, vol. 19, no. 6, pp. 6050–6055, 2003.
- [40] W. Li, X. Z. Tang, H. Bin Zhang, Z. G. Jiang, Z. Z. Yu, X. S. Du, and Y. W. Mai, “Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4724–4730, 2011.
- [41] a. M. Shanmugaraj, J. H. Yoon, W. J. Yang, and S. H. Ryu, “Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, pp. 148–154, 2013.
- [42] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, and M. Yang, “Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine,” *New Carbon Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 370–376, 2012.
- [43] Y. Hu, J. Shen, N. Li, M. Shi, H. Ma, B. Yan, W. Wang, W. Huang, and M. Ye, “Amino-functionalization of graphene sheets and the fabrication of their nanocomposites,” *Polym. Compos.*, vol. 31, no. 12, pp. 1987–1994, Dec. 2010.
- [44] P.-G. Ren, H. Wang, H.-D. Huang, D.-X. Yan, and Z.-M. Li, “Characterization and performance of dodecyl amine functionalized graphene oxide and dodecyl amine functionalized graphene/high-density polyethylene nanocomposites: A comparative study,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 2, p. n/a–n/a, 2014.
- [45] K. Friedrich, S. Fakirov, and Z. Zhang, *Polymer composites from nano- to*

macro-scale. 2005.

- [46] O. Shepelev and S. Kenig, "Effect of Modified Graphene on Properties of Polypropylene Nanocomposites.," in *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*, P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, Eds. CRC Press, 2013, pp. 447–466.
- [47] C. Chen, "The Manufacture of Polymer Nanocomposite Materials Using Supercritical Carbon Dioxide," 2011.
- [48] "Graphite flakes | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/332461?lang=en®ion=US>.
- [49] "Catálogo de Productos, Fermont." [Online]. Available: <http://www.atsguate.com/catalogo.pdf>. [Accessed: 12-Aug-2015].
- [50] "Potassium permanganate, powder, -325 mesh, 97% | KMnO4 | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/238511?lang=es®ion=MX>.
- [51] "Hydrogen peroxide solution contains inhibitor, 30 wt. % in H2O, ACS reagent | H2O2 | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/216763?lang=es®ion=MX>.
- [52] "Dodecylamine 98% | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d222208?lang=es®ion=MX>.
- [53] "HP423M Valtec, INDELPRO." [Online]. Available: <http://www.plastcom.com.mx/Productos/Indelpro/Valtec HP423M.pdf>.
- [54] "Ultrasonics: Applications and Processes." [Online]. Available: <http://www.hielscher.com/technolo.htm>.
- [55] ASTM International, "ASTM D638-03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics." ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 1–15, 2003.
- [56] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, "Aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo," in *Principios de análisis instrumental*, 5th ed., Madrid: McGraw-Hill Interamericana, 2001, pp. 435–462.
- [57] O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, and S. T. Nguyen, "Electrically conductive 'alkylated' graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 892–296, Feb. 2010.
- [58] J. Marquina, C. Power, and J. González, "Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito : acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite :," *Rev. Tumbaga*, no. 5, pp. 183–194, 2010.
- [59] P. K. Chu and L. Li, "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 2–3, pp. 253–277, 2006.
- [60] M. J. Fernández-Merino, "Grafenos preparados por métodos químicos:

- características y aplicaciones,” Universidad de Oviedo, 2013.
- [61] S. Eigler, C. Dotzer, and A. Hirsch, “Visualization of defect densities in reduced graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3666–3673, 2012.
- [62] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, and R. L. McCreery, “Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra,” *Chem. Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 557–563, 1990.
- [63] M. Kahn and W. Waldhauser, “Raman Spectroscopy of Carbon Based Films – Spectra Interpretation and Selected Applications,” *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 155, no. 11, pp. 534–540, 2010.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, “Caracterización de superficies por espectroscopia y microscopia,” in *Principios de análisis instrumental*, 5th ed., Madrid: McGraw-Hill Interamericana, 2001.
- [65] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [66] B. Yu, X. Wang, X. Qian, W. Xing, H. Yang, L. Ma, Y. Lin, S. Jiang, L. Song, Y. Hu, and S. Lo, “Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 31782–31794, 2014.
- [67] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, and J. M. Tour, “Pristine Graphite Oxide,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 2815–2822, 2012.
- [68] B. Yu, X. Wang, X. Qian, W. Xing, H. Yang, L. Ma, Y. Lin, S. Jiang, L. Song, Y. Hu, and S. Lo, “Supplementary Information Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 60, p. 31782, 2014.
- [69] M. L. Abel, A. Rattana, and J. F. Watts, “Interaction of epoxy analogue molecules with organosilane-treated aluminum: A study by XPS and ToF-SIMS,” *Langmuir*, vol. 16, no. 16, pp. 6510–6518, 2000.
- [70] F. Zhang and M. P. Srinivasan, “Self-Assembled Molecular Films of Aminosilanes and Their Immobilization Capacities,” *Langmuir*, vol. 20, no. 17, pp. 2309–2314, 2004.
- [71] S. C. Jun, “Fundamental of Graphene,” in *Graphene-based Energy Devices*, A. Rashid bin Mohd Yusoff, Ed. Wiley, 2015, pp. 1–45.
- [72] D. A. Skoog, “Espectrometría atómica de rayos X,” in *Principios de análisis instrumental*, 5th ed., Madrid: McGraw-Hill Interamericana, 2003, pp. 291–320.
- [73] R. Benavente, J. M. Pereña, and M. L. Cerrada, “Estado Sólido. V: Comportamiento Mecánico,” in *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, vol. 1, L. Garrido, L. Ibarra, and C. Marco, Eds. Madrid: Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2004, pp. 205–220.
- [74] S. Afroze, M. M. Rahman, and H. Kabir, “Physical , Optical and Thermal Properties of Graphite and Talc Filler Reinforced Polypropylene (PP) Composites,” *Int. J. Basic Appl. Sci. IJBAS-IJENS*, vol. 5, no. 2, pp. 40–49, 2012.

- [75] M. Chaharmahali, Y. Hamzeh, G. Ebrahimi, A. Ashori, and I. Ghasemi, “Effects of nano-graphene on the physico-mechanical properties of bagasse/polypropylene composites,” *Polym. Bull.*, vol. 71, no. 2, pp. 337–349, 2014.
- [76] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, and S. Fu, “Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 18, pp. 4001–4010, Aug. 2011.
- [77] W. D. Callister, “Imperfecciones en sólidos,” in *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 1*, Reverte, 2002, pp. 71–94.
- [78] Takeuchi and Naboru, *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo*. Fondo de Cultura Economica, 2012.

Capítulo 7 ANEXOS

Anexo 1. XPS

Se utilizó el programa OriginLab 2015® para deconvolucionar los picos de los espectros de alta resolución, se presentan los siguientes cuadro-resumen de los resultados de cada uno de los diagramas representados en la sección 4.4. Estos cuadros son copias de pantalla de la información que se generó después de que el programa ejecutara varias operaciones hasta la convergencia. En las Figura 7-1 a 7-6 se presentan los cuadros-resumen para los compuestos GO y GODA.

En cada uno de los cuadros se presenta 4 parámetro: y_0 , es el valor mínimo para la frecuencia de las Y (intensidades); x_c , es el valor de X (energía de enlace) en donde se da el máximo valor de la Y (intensidad máxima de pico); A, es el área bajo la curva de cada pico generado; y w es el ancho del pico a media altura.

Model	Gaussian		
Equation	$y = y_0 + A / (w * \text{sqrt}(\text{Pi} / (4 * \ln(2)))) * \exp(-4 * \ln(2) * (x - x_c)^2 / w^2)$		
Reduced Chi-Sq	13532.2440		
Adj. R-Sq	0.99731		
		Value	Standard Err
	y_0	137.82731	44.47768
	x_c	283.83778	0.02021
	A	11957.147	429.00004
	w	1.55207	0.03034
	y_0	137.82731	44.47768
	x_c	285.3304E	0.05811
	A	2702.103E	600.56610
	w	1.4103E	0.19090
	y_0	137.82731	44.47768
	x_c	287.12532	0.18712
	λ	171E.378E	447.24084
	w	1.9307E	0.37065

Figura 7-1. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico C1s del GO.

Model	Gaussian		
Equation	$y = y0 + A/(w*sqrt(Pi/(4*n(2)))) * exp(-4*n(2)*(x-xc)^2/w^2)$		
Reduced Chi-Sqr	75406.07533		
Adj. R-Square	0.99700		
		Value	Standard Error
y0		41.83425	99.58223
xc		531.52137	0.30291
A		21192.88806	15909.03114
w		2.84171	0.33049
y0		-41.83425	99.58223
xc		531.09706	0.08314
A		20078.4847	15955.87140
w		2.08123	0.18489
y0		41.83425	99.58223
xc		535.84423	0.08370
A		9442.40717	817.4617
w		2.81985	0.18657

Figura 7-2. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico O1s del GO.

Model	Gaussian		
Equation	$y = y0 + A/(w*sqrt(Pi/(4*n(2)))) * exp(-4*n(2)*(x-xc)^2/w^2)$		
Reduced Chi-Sqr	4340.5534		
Adj. R-Square	0.99079		
		Value	Standard Error
y0		94.71368	12.08203
xc		168.46072	0.05843
A		2903.064	268.75423
w		1.43044	0.07759
y0		94.71368	12.08203
xc		169.72811	0.10362
A		1308.3728	265.39502
w		1.35187	0.12043

Figura 7-3. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico S2p del GO.

Model	Gaussian		
Equation	$y = y0 + A/(w*sqrt(Pi/(4*n(2)))) * exp(-4*n(2)*(x-xc)^2/w^2)$		
Reduced Chi-Sqr	44300.4443		
Adj. R-Square	0.9872		
		Value	Standard Error
y0		54.23639	70.32149
xc		284.01007	0.0248
A		2372.00639	870.42747
w		1.11116	0.04255
y0		54.23639	70.32149
xc		285.59834	0.09888
A		2392.10255	3000.97838
w		1.48043	0.37115
y0		54.23639	70.32149
xc		287.07508	0.70030
A		3331.00014	2970.75221
w		2.41127	1.50343
y0		54.23639	70.32149
xc		288.56176	0.19781
A		144.45351	258.61214
w		0.65515	0.71078

Figura 7-4. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico C1s del GODA.

Model		Gaussian	
Equation		$y = y_0 + A/(w \cdot \text{sqrt}(\Gamma(1/4 \cdot \ln(2)))) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x - x_c)^2 / w^2)$	
Reduced Chi-Sqr	583.0546	13	
Adj. R-Square	0.99735		
		Value	Standard Error
	y0	153.26903	51.71806
	xc	530.6255	0.01624
	A	17524.088	1319.68472
	w	172722	0.04838
	y0	153.26903	51.71806
	xc	531.39758	0.06848
	A	19141.018	1403.96252
	w	3.15112	0.0896

Figura 7-5. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico O1s del GODA.

Model		Gaussian	
Equation		$y = y_0 + A/(w \cdot \text{sqrt}(\Gamma(1/4 \cdot \ln(2)))) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x - x_c)^2 / w^2)$	
Reduced Chi-Sqr	4392.50700		
Adj. R-Square	0.92058		
		Value	Standard Error
	y0	1.07034	51.05474
	xc	397.58798	0.11272
	A	501.65901	507.77166
	w	1.4424	0.56082
	y0	1.07034	51.05474
	xc	398.4225	0.13509
	A	185.73348	235.54548
	w	0.61175	0.35289
	y0	1.07034	51.05474
	xc	399.17144	0.16663
	A	439.00392	920.29079
	w	1.00124	0.56001
	y0	1.07034	51.05474
	xc	399.78264	1.90051
	A	767.38166	1578.54378
	w	2.35307	2.25488

Figura 7-6. Resumen de parámetros de la Curva Compuesta del pico N1s de GODA.

Anexo 2. Ensayos de Tensión

Las Figuras 7-7 a 7-13 presentan las gráficas generadas para cada material. La curva con un espesor superior representa la curva significativa para cada material que se incluyeron en la Figura 4-23.

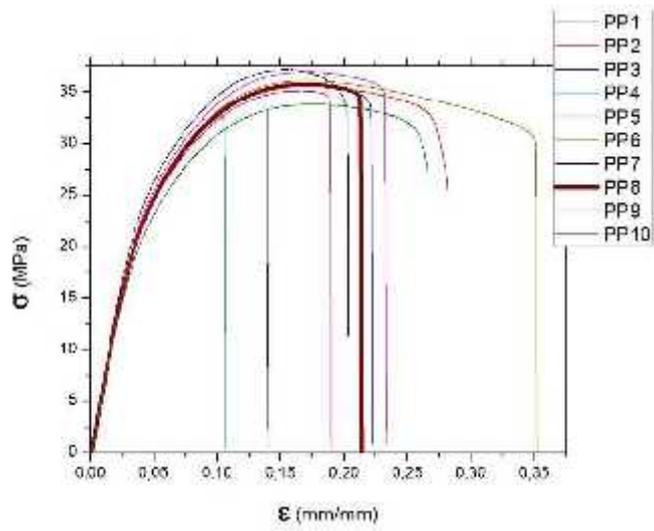


Figura 7-7. Curvas σ vs ϵ de PP

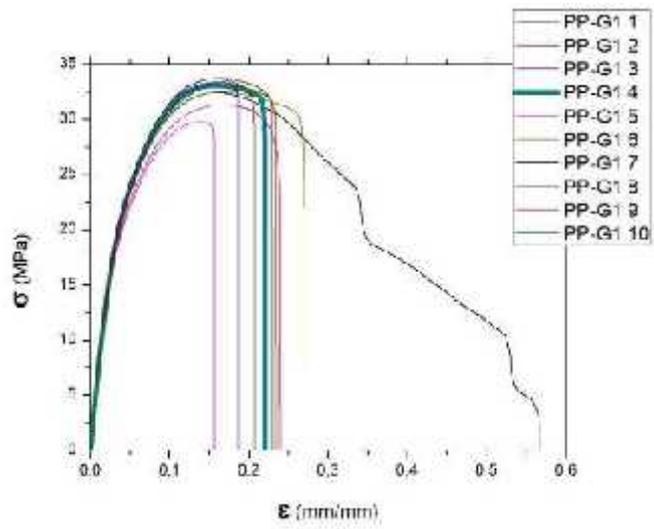


Figura 7-8. Curvas σ vs ϵ de PP-G1

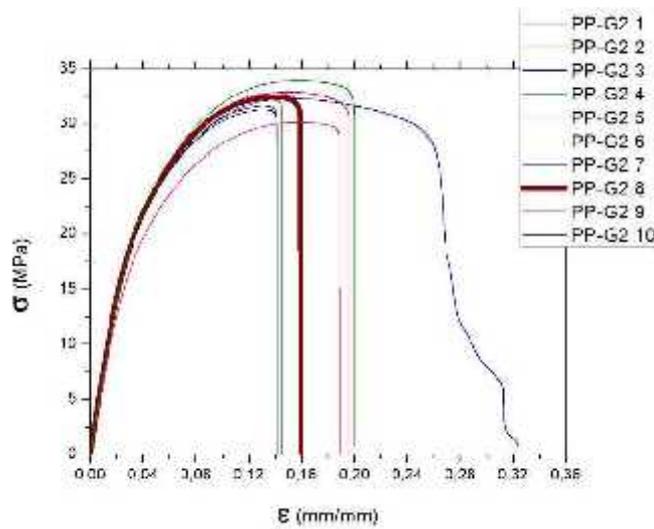


Figura 7-9. Curvas σ vs ϵ de PP-G2

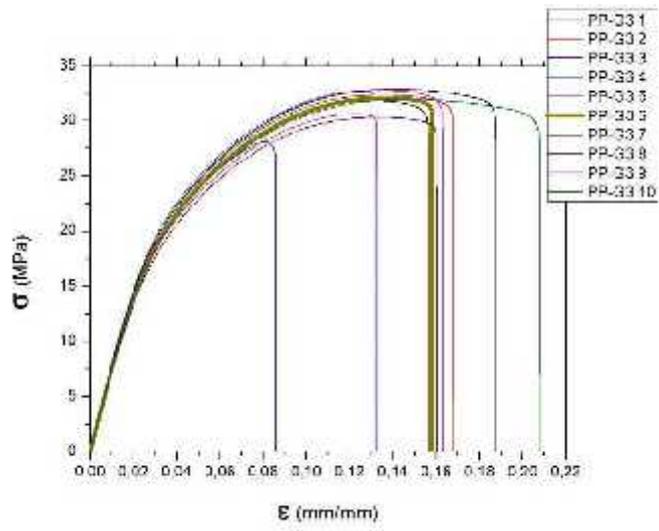


Figura 7-10 Curvas σ vs ϵ de PP-G3

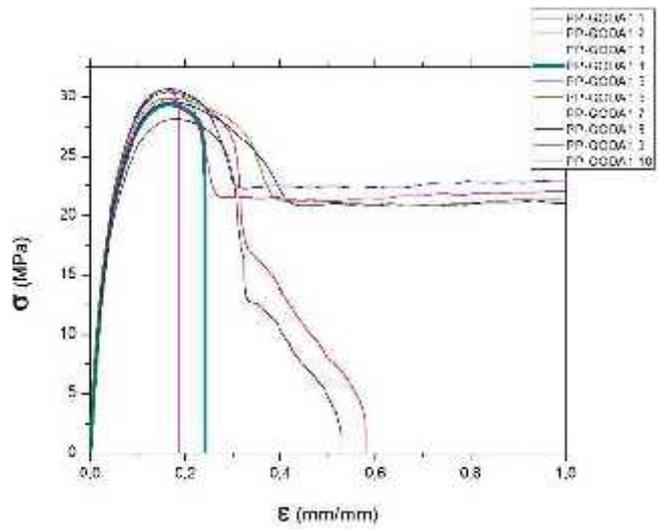


Figura 7-11. Curvas σ vs ϵ de PP-GODA1

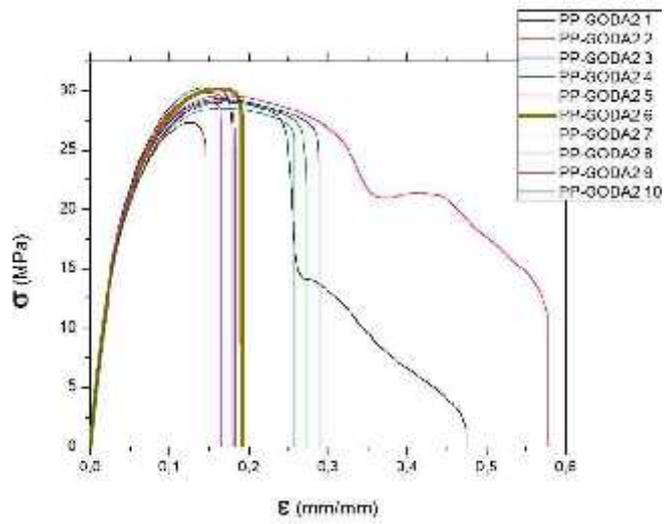


Figura 7-12. Curvas σ vs ϵ de PP-GODA2

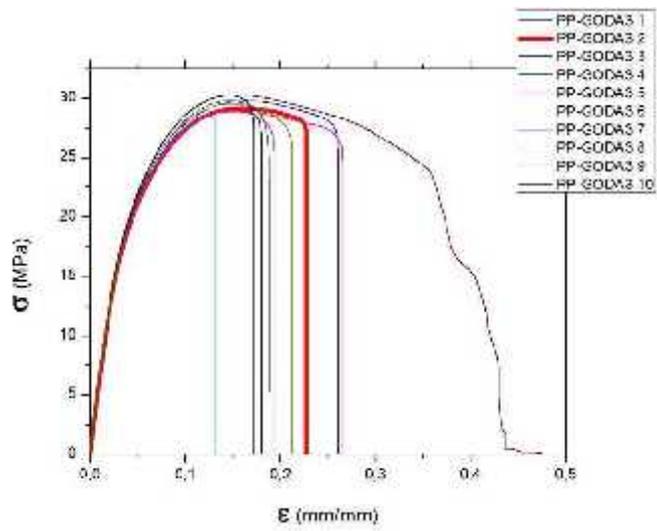


Figura 7-13. Curvas σ vs ϵ de PP-GODA3

Anexo 3. Imágenes TEM

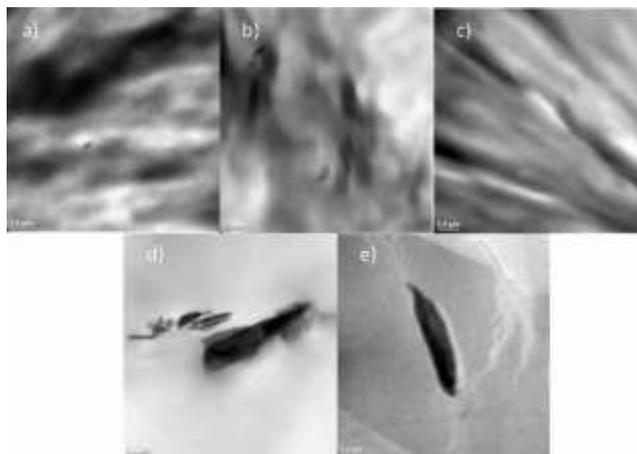


Figura 7-14. Imágenes TEM del PP-GODA1

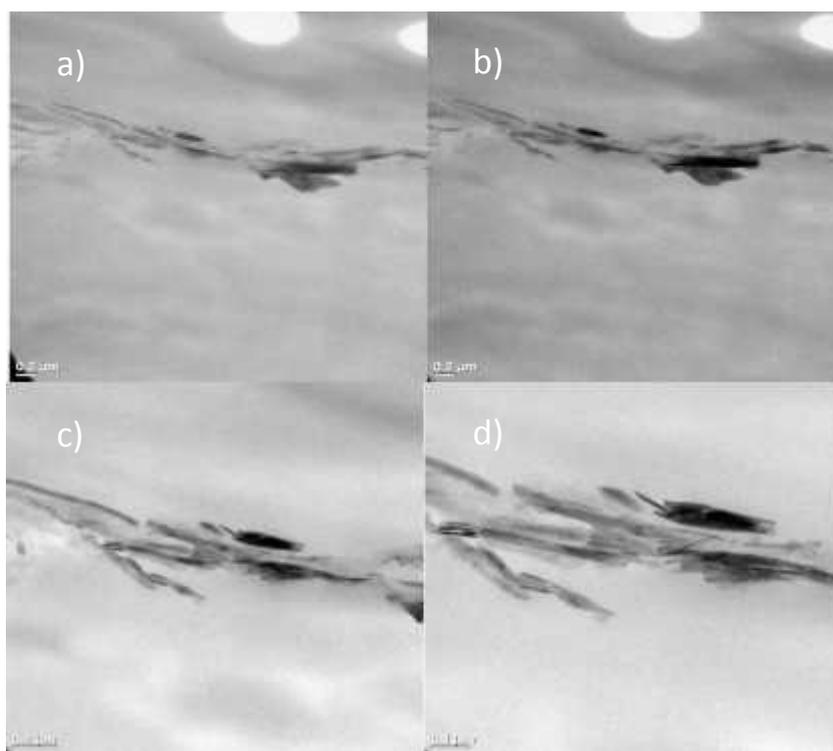


Figura 7-15. Imágenes TEM del PP-GODA2

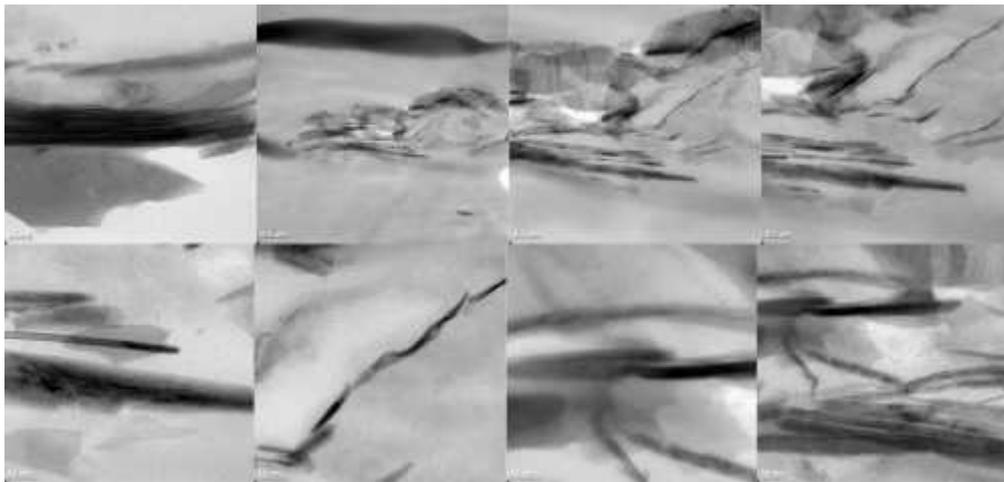


Figura 7-16. Imágenes TEM del PP-GODA2

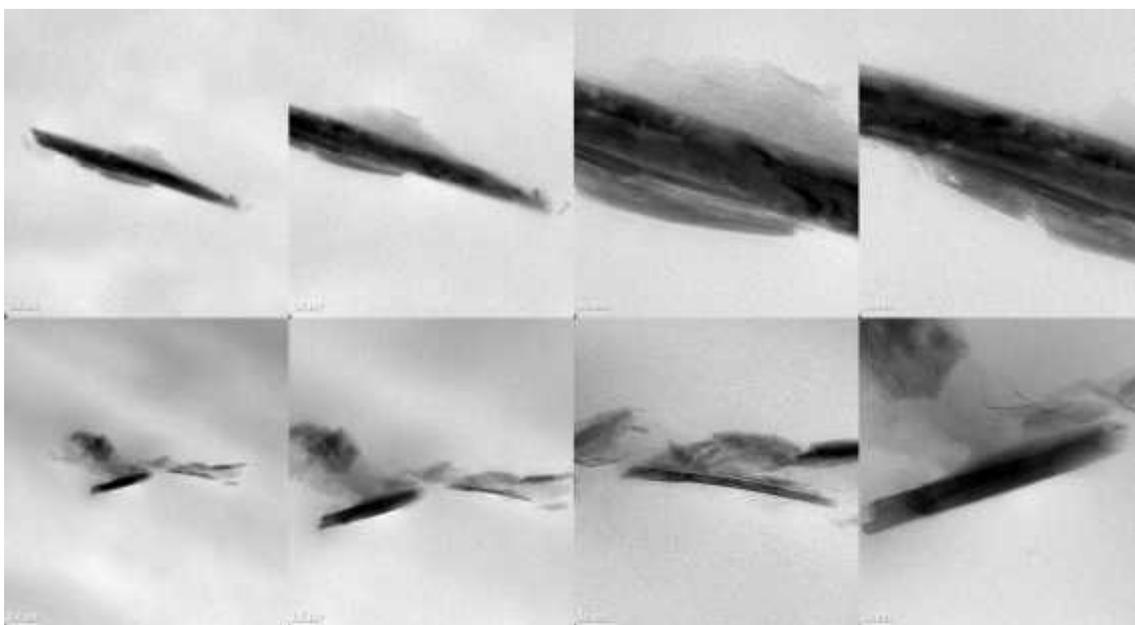


Figura 7-17. Imágenes TEM del PP-GODA2

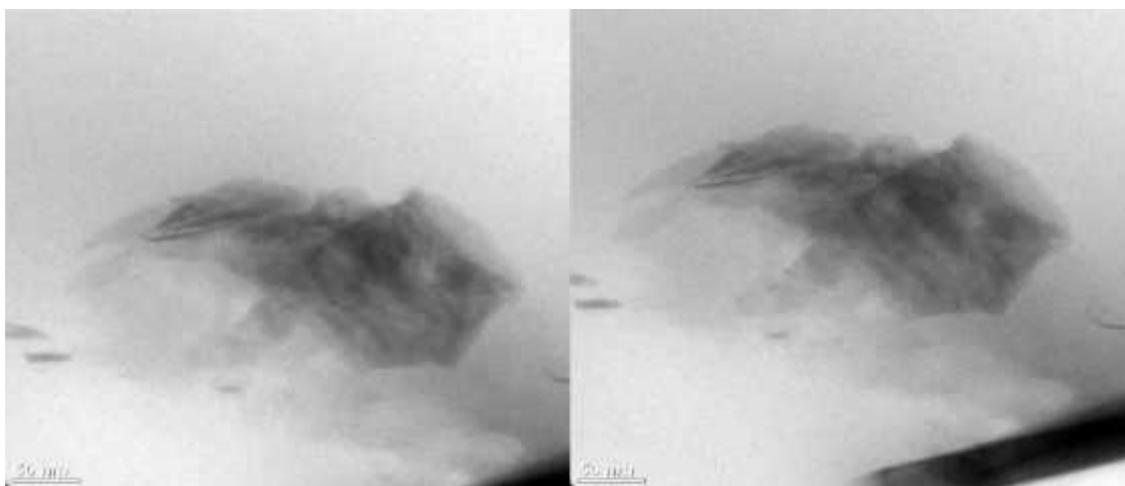


Figura 7-18. Imágenes TEM del PP-GODA2

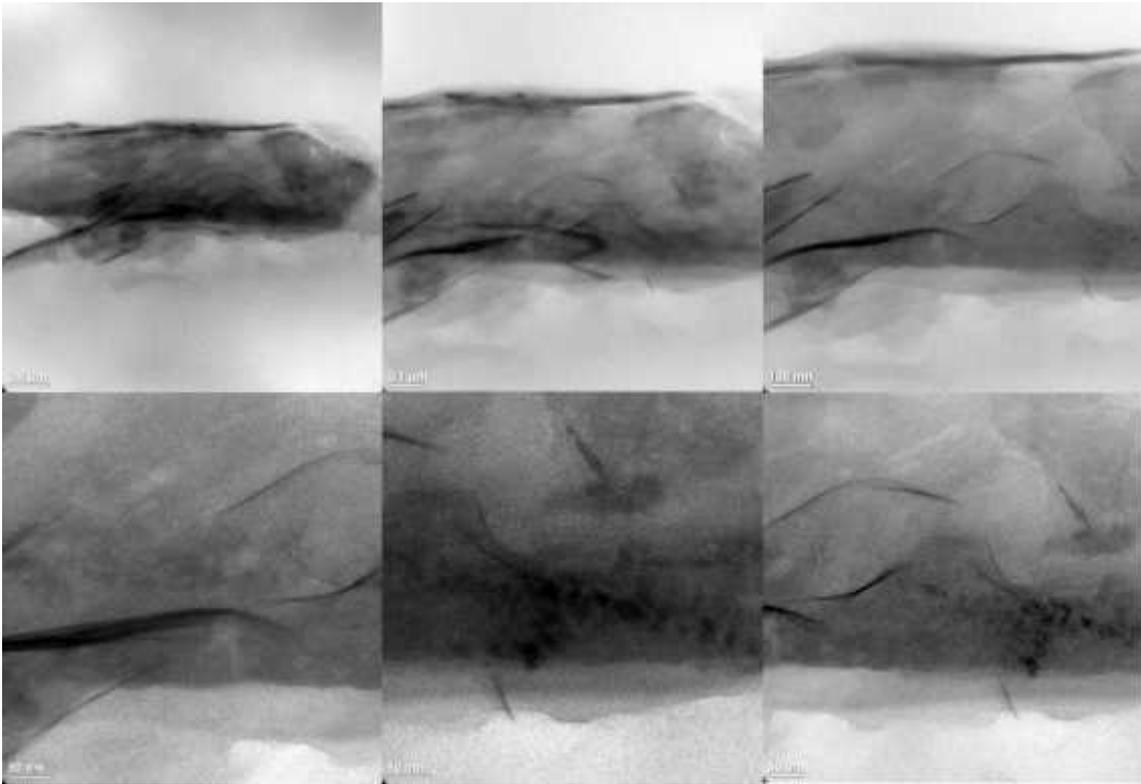


Figura 7-19. Imágenes TEM del PP-GODA3

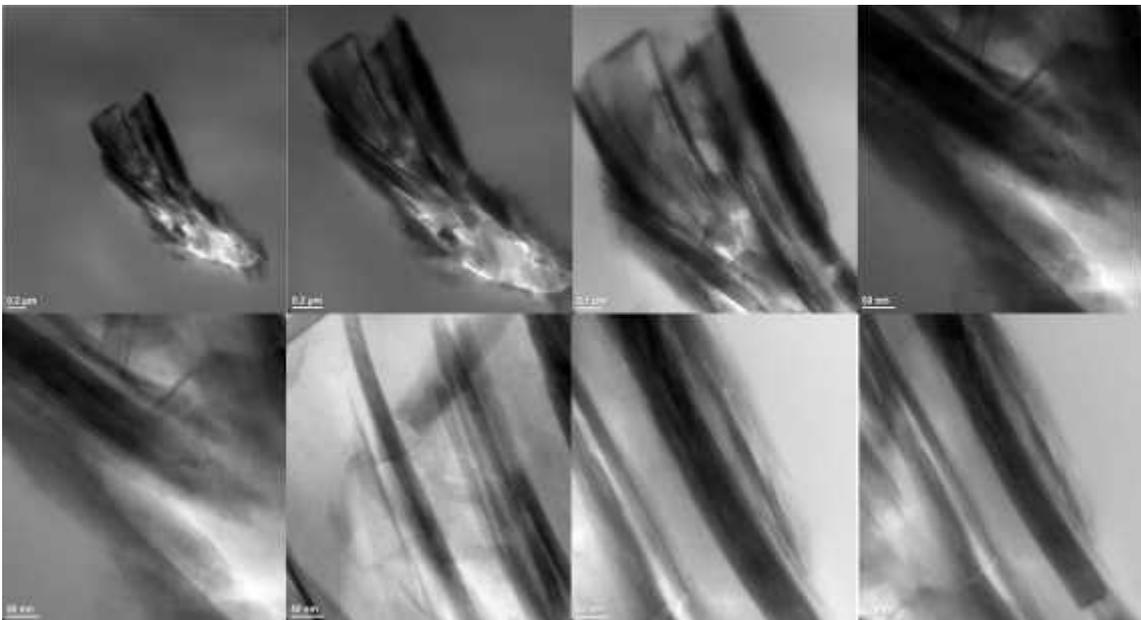


Figura 7-20. Imágenes TEM del PP-GODA3

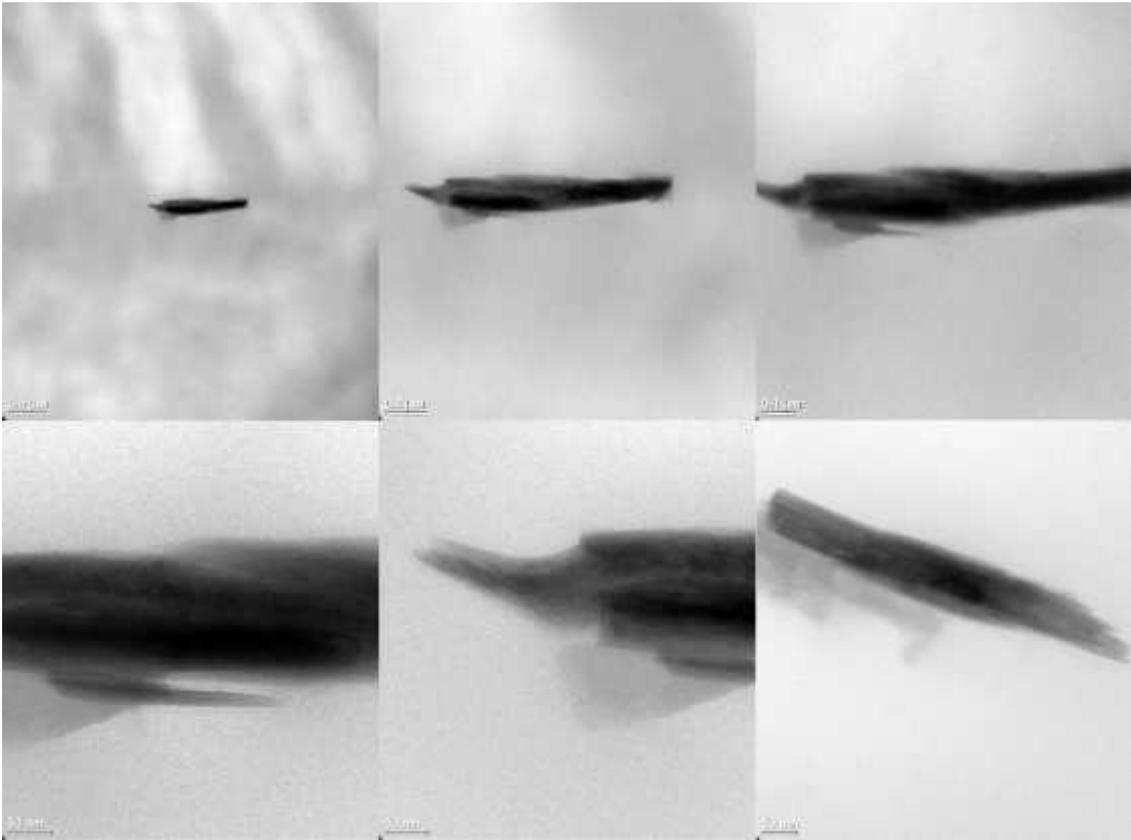


Figura 7-21. Imágenes TEM del PP-GODA3