



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ULTRASONIDO EN LA PRODUCCIÓN DE GRAFENO Y SUS
NANOCOMPUESTOS**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

I.Q. RICARDO PÉREZ CHÁVEZ

TUTOR PRINCIPAL

Dr. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS, IIM

COMITÉ TUTOR:

Dr. OCTAVIO MANERO BRITO, IIM

M. en C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS, FAC. DE QUÍMICA

MÉXICO D.F. NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de lograr mis metas como profesionista y persona.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el conocimiento adquirido.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por abrirme las puertas para realizar el presente trabajo.

Al CONACyT por otorgarme una beca nacional asignada bajo el CVU 554679.

Al proyecto PAPIIT IN118414/26 por apoyarme con una beca para la obtención de grado.

A las siguientes personas que gracias a sus aportes este trabajo es posible:

Dr. Antonio Sánchez Solís por compartir su amplia experiencia en la Ciencia e Ingeniería de Polímeros, por sus consejos, apoyo en todo momento y por impulsar la investigación en mi formación profesional.

Dr. Octavio Manero por su apoyo, por brindarme la perspectiva multidisciplinaria del Posgrado por sus consejos y por transmitir su amplia experiencia.

Dr. Fausto Calderas por demostrarme que todo es posible y brindarme sus conocimientos en mi formación académica.

Dr. Luis Medina Torres por todos sus aportes en reología y valiosos consejos.

Dra. Guadalupe Sánchez Olivares por sus consejos en conferencias internacionales y conocimientos en polímeros.

Dr. Leonardo Moreno por toda su ayuda, consejos, por todos esos trabajos en el laboratorio de procesamiento que complementaron nuestra formación o deformación, por la determinación de pruebas reológicas, y su invaluable amistad.

M. en C. Salvador López por todos sus aportes, ayuda y caracterización en Raman.

IQ. Ernesto Sánchez y I. M. Eliezer Hernández por la determinación de pruebas mecánicas.

M. en C. Damaris Cabrero por la determinación de propiedades térmicas.

M. en C. Adriana Tejeda por las sesiones de rayos X.

Dr. Omar Novelo Peralta y Fis. Josué Romero por las sesiones en el microscopio electrónico.

Con amor

A mis padres David y Eulalia, por hacer de la educación el pilar fundamental de la familia.

Dedicatorias

A mis hermanos Betty y David por aportar tantas cosas en esas reuniones que nos caracterizan, por el apoyo incondicional. A Lupita la pequeña de la familia, nuestra hermanita, tu perseverancia rendirá frutos.

Al resto de mi familia abuelitas, tíos y primos, vaya que son bastantes (en especial a Daniel con quien compartí tantas cosas en mi infancia).

A César, Chelito, Javi, Diana y Sergio porque a pesar de la distancia nuestra amistad perdura, por compartir tantas cosas, por brindarme su apoyo incondicional y consejos.

A Ernesto por tener siempre esas palabras indicadas, siempre hay una buena charla por compartir y por todos esos planes que algún día haremos posible.

A mis amigos Charly y Marco, nunca imagine que se volvieran a intersectar nuestras vidas, fue lo mejor en esta etapa, agradezco todos esos buenos momentos.

Por todos esos momentos inolvidables, a mis amigos de posgrado: Nancy, Mario, Eli, Iván, Pily, Juan, Asael, Moises y Salvador mi primer amigo en Prepa 9 (recuerdo ese momento) y quién lo diría también en maestría.

A mis compañeros de laboratorio: Leo, Runi, Citlali, Liz, Aurora, Denisse, Isis, Daniel, Fernando, Alondra, Vianney, Jasmin, Naye, Moises, Rubén y Diana que con su apoyo y amistad hicieron maravillosa mi estancia en el Instituto.

A mis alumnos de los cuales aprendí bastante, y a los profesores con los cuales viví esta etapa, Marco, Juan Carlos, Juan Antonio y Wiener

Sé que faltan muchísimos y seguro omití a alguien, descuiden aún hay mucho camino para agradecer cada uno de los momentos y vivencias a su lado.

ÍNDICE

1 GENERALIDADES	9
1.1 GRAFITO, GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO	9
1.2 POLIPROPILENO	11
1.2.1 INJERTO DE ANHÍDRIDO MALEICO EN POLIPROPILENO	13
1.3 ULTRASONIDO	15
1.4 NANOCOMPUESTOS	15
1.5 ARCILLA	16
1.6 HASE	16
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1 MATERIALES	19
2.2 EQUIPO	19
2.3 PREPARACIÓN DE LA NANOARCILLA	20
2.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE GRAFITO	21
2.5 PROCESAMIENTO	24
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
3.1 PRUEBAS MECÁNICAS	30
3.2 ANÁLISIS TERMICO	36
3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ	38
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	39
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	43
3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
4. CONCLUSIONES	57
ANEXO	60
BIBLIOGRAFÍA	64

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

HASE	Por sus siglas en inglés Hyper Alkali Swellable Emulsion
PP	Polipropileno
phr	Partes por cien de resina
SDBS	Dodecil benceno sulfonato de sodio
DGU	Ultracentrifugación en gradiente de densidad
MAH	Anhídrido maleico
DCP	Peróxido de dicumilo
BPO	Peróxido de benzoilo
PP-MAH	Injerto polipropileno-anhídrido maleico
MMT	Montmorillonita
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
DRX	Difracción de rayos x
HCl	Ácido clorhídrico
KHz	Kilohertz
V	Volts
MPa	Mega Pascales
FE SEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
gr	Grafito
Ad	Aditivos

DE	Doble extrusión (doble husillo y monohusillo)
U	Una extrusión (monohusillo)
SHASE	Solución acuosa de HASE
T_{onset}	Temperatura inicial de degradación
T_p	Temperatura media de degradación
T_f	Temperatura final de degradación

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió una mezcla de polipropileno, compatibilizante (a base de polipropileno, anhídrido maleico y peróxido de benzoilo), nanotubos de carbono, arcilla previamente modificada con l-lisina y grafito, este último se sometió a un proceso de exfoliación ultrasónica por medio de soluciones con HASE.

En las soluciones de grafito se varió el tiempo de exposición al ultrasonido (7, 14, 21 y 28 días) y la concentración de HASE (1.5, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % en peso, con respecto al grafito) con el fin de obtener nanografito-grafeno.

Adicionalmente al grafito, se estudió el efecto de otras nanopartículas, como la arcilla, la cual se modificó con l-lisina en un proceso de intercambio iónico. Para compatibilizar y dispersar la arcilla modificada se empleó polipropileno modificado con anhídrido maleico y peróxido de benzoilo. También se agregaron a la mezcla nanotubos de carbono para mejorar las propiedades mecánicas de tensión e impacto, térmicas y eléctricas.

Las formulaciones se sometieron a dos procesos de extrusión, el primero consistió en una doble extrusión (doblehusillo y monohusillo con ultrasonido) y el segundo es una sola extrusión monohusillo con ultrasonido; donde cada formulación contiene 3 phr de grafito, 2 phr de nanoarcilla modificada, 2 phr de compatibilizante y 1 phr de nanotubos de carbono.

Los materiales nanocompuestos poliméricos se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia Raman, ensayos de tensión e impacto, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido e índice de fluidez y reometría.

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el efecto de ultrasonido aplicado en la producción de un nanocompuesto polimérico homogéneo a base de polipropileno y partículas nanométricas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar e implementar un método, con elementos ultrasónicos, para dispersar grafito en agua y HASE.
- Determinar diferentes tiempos de exposición al ultrasonido y concentraciones de HASE, en el cual se obtengan mejores propiedades mecánicas y térmicas para el nanocompuesto con respecto al polímero prístino.
- Evaluar el efecto de dos procesos diferentes de extrusión, doblehusillo-monohusillo asistido con ultrasonido y monohusillo asistido con ultrasonido sobre las propiedades de los materiales producidos.
- Determinar el efecto de los procesos en las distintas formulaciones mediante la caracterización de propiedades mecánicas; resistencia a la tensión, impacto Izod ranurado, y mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y propiedades reológicas de la mezcla, polipropileno-nanografito-grafeno-arcilla.

HIPÓTESIS

- El empleo de ultrasonido y un terpolímero asociativo (HASE), en la exfoliación de tactoides de grafito, hará posible la obtención de una suspensión de nanografito y láminas de grafeno en agua por el efecto de cavitación.
- El uso de un cabezal mezclador estático que genera flujos extensionales en el polímero fundido, asistido con elementos piezoeléctricos que producen cavitación y flujos cortantes de grandes velocidades, permitirá un contacto íntimo entre las moléculas del polímero y las cargas, que repercutirá en la mejora de propiedades mecánicas y térmicas del material nanocompuesto.

1. GENERALIDADES

1.1 GRAFITO, GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO

El grafito es el alótropo más estable del carbón en condiciones estándar (1 atmósfera, 25 °C) de presión y temperatura. Su estructura está formada por muchas láminas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, donde las fuerzas intermoleculares que predominan son las de Van der Waals.

El grafeno, un material aislado recientemente, es un cristal atómicamente fino de dos dimensiones, el cual consiste en una capa de carbón empacado en una red hexagonal con una distancia C-C de 0.142 nm. El descubrimiento del grafeno se atribuye al grupo Geim de la Universidad de Manchester con el famoso trabajo de la cinta Scotch publicado en Science en 2004^{1, 26}. El grafeno posee propiedades únicas que han fascinado a la comunidad científica, diferentes a las de los nanotubos de carbono y fullerenos² (Figura 1.1).

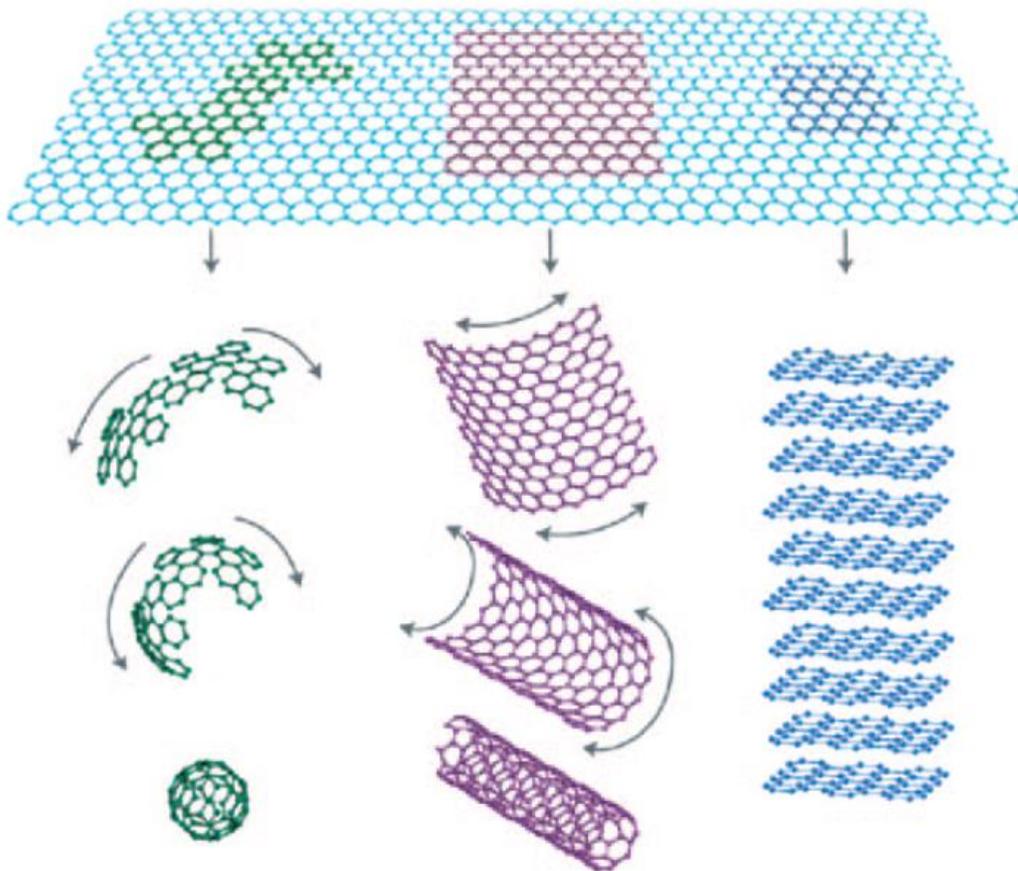
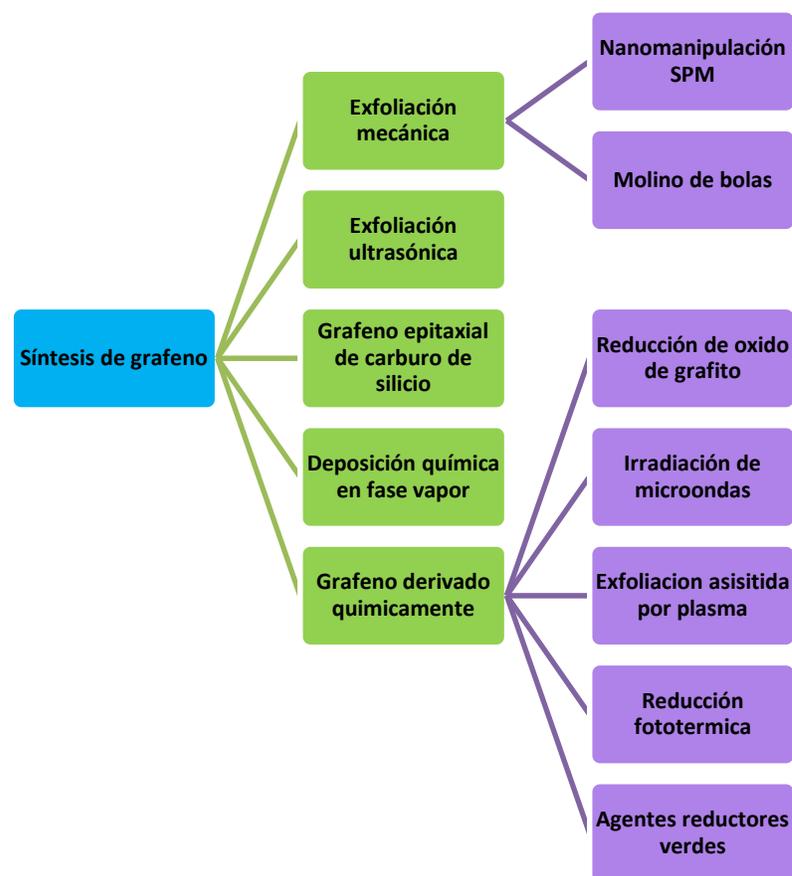


Figura 1.1 Grafeno y sus diferentes formas.

1. GENERALIDADES

Desde entonces el grafeno ha atraído mucha atención por las potenciales aplicaciones en muchos campos de la tecnología principalmente en nanoelectrónica, nanocompuestos y supercapacitores³.

Hasta ahora la producción de grafeno está en constante cambio de tal manera que se puede obtener de alta calidad y sin defectos, lo cual es fundamental para dispositivos en la nanoelectrónica. Varios métodos han sido desarrollados y novedosos métodos de obtención han ido emergiendo⁴⁻⁶. A continuación se muestra un resumen de los principales métodos de obtención de grafeno.



La exfoliación asistida con ultrasonido en fase líquida ha sido estudiada usando diferentes soluciones orgánicas, acuosas, así como líquidos iónicos.

Hernández⁷ et al., han demostrado que el grafito puede ser exfoliado en N-metil-pirrolidona para producir monocapas de grafeno sin defectos.

Yang⁸ et al., dispersaron grafeno en soluciones de sal sódica de 1-pirene sulfonato empleando agua como solvente, el empleo de agua en la exfoliación de grafito es rápida, no destructiva y eficiente.

Lotya⁹ et al., utilizaron dodecil benceno sulfonato de sodio (SDBS) como surfactante para la exfoliación de grafito en agua.

De la misma forma Green y Hersam¹⁰ han usado colato de sodio como surfactante para exfoliar grafito y aislar las capas de grafeno controlando el espesor usando ultracentrifugación en gradiente de densidad (DGU). El proceso DGU produce hojas de grafeno con un espesor que se incrementa en función de su densidad boyante.

Líquidos iónicos pueden también actuar con eficiencia media para la exfoliación ultrasónica de grafito en grafeno.

Debido a sus excelentes propiedades y potenciales aplicaciones en varios campos, el grafeno ha atraído gran interés a través del mundo en los recientes años. Aplicaciones del grafeno en casi todos los campos de la ciencia y la tecnología han sido investigadas, como la electrónica, almacenamiento de energía y conversión, sensores, o dispositivos de efecto de campo.

El grafeno ha mostrado muchas propiedades únicas, tales como alta movilidad de electrones a temperatura ambiente ($\approx 1000 \text{ cm}^2/Vs$), una buena transparencia óptica ($\approx 97.7\%$), alto módulo de Young ($\approx 1 \text{ TPa}$) y excelente conductividad térmica ($3000 - 5000 \text{ W/mK}$). Estas ventajas significan que el grafeno puede ser integrado en un polímero para formar un compuesto que mejore las propiedades del polímero puro.

Las propiedades eléctricas y mecánicas se pueden mejorar con la adición de pequeñas cantidades de grafeno.

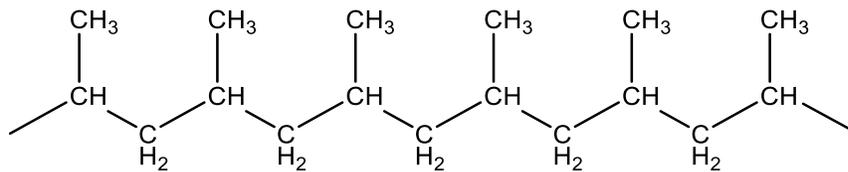
1.2 POLIPROPILENO

El polipropileno (Figura 1.2) es un termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas, se obtiene a través del monómero de propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metalocenos¹¹.

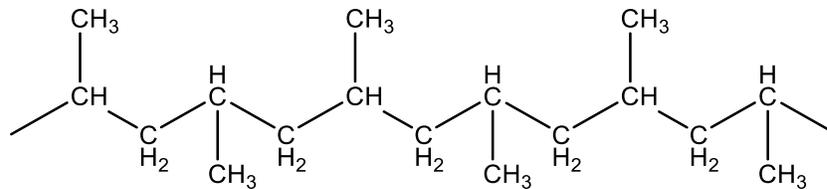


Figura 1. 2 Estructura del polipropileno

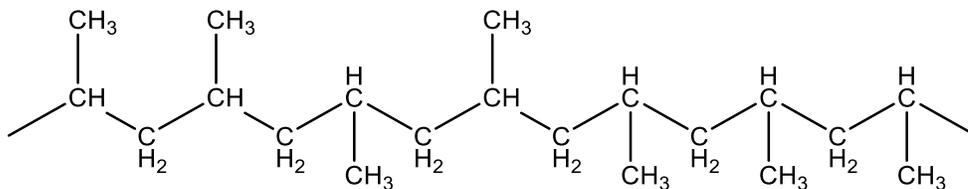
El polipropileno (PP) fabricado de manera industrial es un polímero lineal, donde la cadena principal son hidrocarburos saturados. Cada dos átomos de carbono en la cadena principal se encuentra un grupo metilo (CH_3). Esto permite distinguir tres isómeros (Figura 1.3), estas estructuras se diferencian por la posición de los grupos metilo.



Isotáctica



Sindiotáctica



Atáctica

Figura 1.3. Isómeros del polipropileno

Las formas isotáctica y sindiotáctica tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que le confiere una mejora con respecto al atáctico en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas principalmente. Por otra parte la forma atáctica tiene muy baja cristalinidad. Los procesos industriales están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico debido a su amplio abanico de aplicaciones comerciales.

Las estructuras anteriores son homopolímeros que se sintetizan a partir del monómero de propileno. Al adicionar dos o más monómeros a la macromolécula se obtiene un copolímero. El más empleado en la industria es el copolímero en bloque de etileno-propileno que tiene una alta resistencia al impacto

1.2.1 INJERTO DE ANHÍDRIDO MALEICO EN POLIPROPILENO

La funcionalización de polipropileno a través de injerto de monómeros insaturados, como anhídrido maleico (MAH), ácido acrílico y sus derivados, en la presencia de un peróxido orgánico como iniciador, han sido objeto de estudio en las últimas décadas. El polipropileno modificado ha sido usado para compatibilizar mezclas inmiscibles polipropileno-poliámidas, polipropileno- poliéster, mejorar la adhesión interfacial y en el procesamiento ayuda a los plásticos degradables.

Shi D. et al.¹², injertó polipropileno y MAH mediante una extrusión reactiva con la finalidad de formar injertos de grupos funcionales. Para que esta reacción se llevara a cabo se empleó un iniciador, peróxido de dicumilo (DCP), el cual a altas temperaturas se descompone formando radicales libres. En el presente trabajo se empleó peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador.

En la Figura 1.4 se muestran distintos mecanismos de reacción debido al injerto por extrusión reactiva

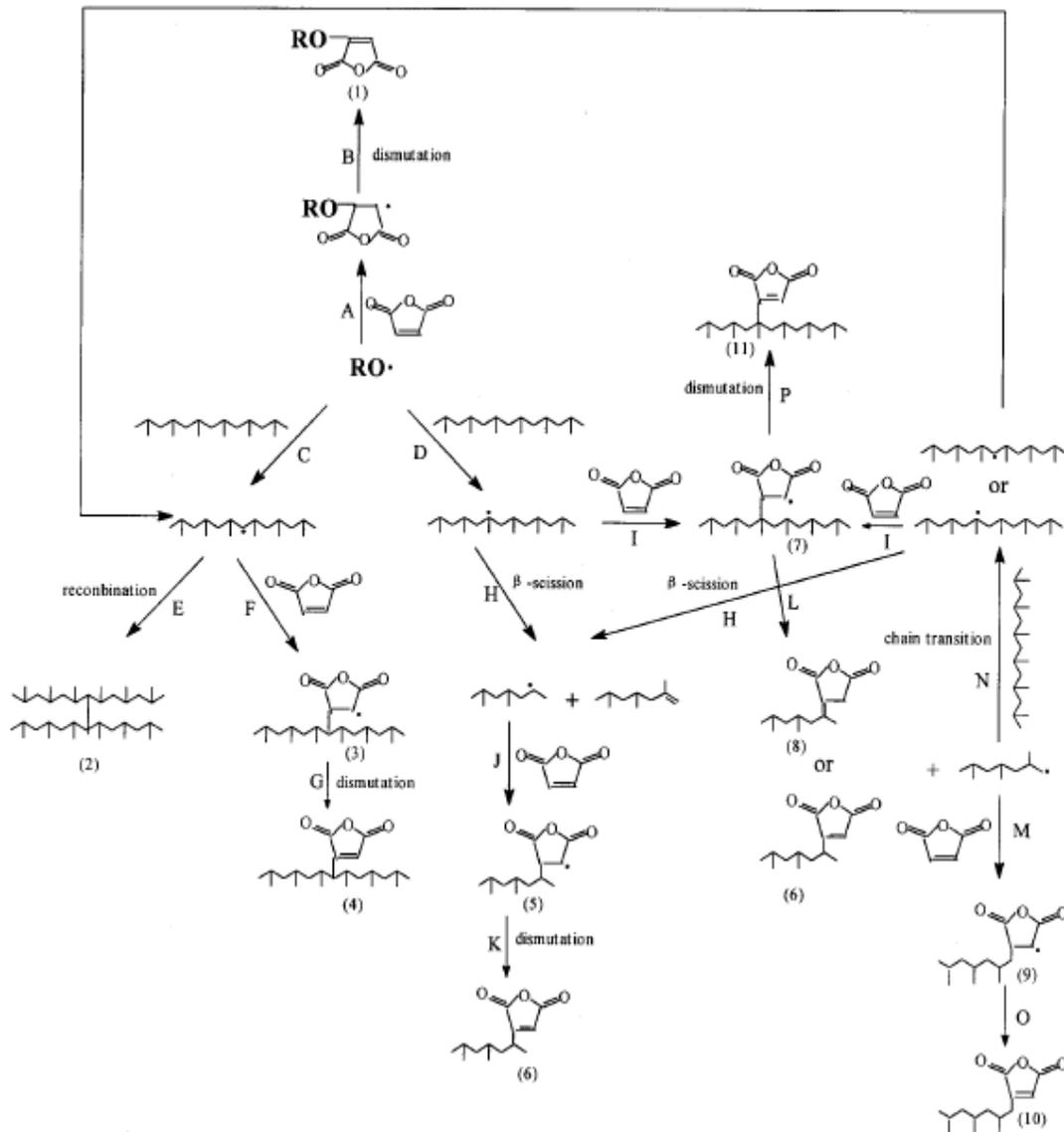


Figura 1.4. Mecanismos de reacción entre el polipropileno y anhídrido maleico.

De la Figura 1.4, la reacción A sucede cuando se excede la concentración de MAH. Durante la reacción de iniciación, el peróxido de benzoilo forma radicales benzoiloxi (RO), a partir de ello se genera un radical libre en un carbono secundario o terciario de la cadena de PP (reacciones C y D). En las reacciones F e I se inyecta el MAH. Los radicales libres en el MAH inyectado pueden terminar como se muestra en las reacciones G, K, O y P. La formación de radicales libres en las cadenas de PP puede dar origen a entrecruzamiento (reacción E) lo cual dificultaría el injerto de MAH. En la reacción D resultado de la formación de radicales libres terciarios puede dar lugar a un rompimiento β (reacción H) donde

se observa el doble enlace y el radical libre en cadenas distintas de PP, donde el radical puede reaccionar con MAH y dar lugar al injerto.

En las estructuras 4, 6, 8, 10 y 11 se observa el injerto reactivo de PP-MAH, además se observa que mediante las reacciones F e I se puede aumentar el grado de injerto

1.3 ULTRASONIDO

El procesamiento de polímeros es uno de los campos más importantes en la industria del plástico ya que las necesidades de materiales poliméricos van en aumento. Esto nos lleva a la creación de nuevas tecnologías para los diferentes procesos y a la optimización de los ya existentes.

La extrusión es una de las operaciones principales en el procesamiento de polímeros, esta operación es determinante en la productividad y la calidad del producto. Sin embargo, la resistencia al flujo a lo largo del extrusor es un impedimento, por lo que el desarrollo de nuevos métodos como la aplicación de ultrasonido se está llevando a cabo para reducir esta resistencia y la viscosidad del polímero para hacer más eficiente el proceso.

En la última década se ha puesto interés en los beneficios de la extrusión asistida por ultrasonido en diferentes mezclas de polímeros ¹³⁻¹⁵. Los principales efectos químicos del ultrasonido en solución se deben a la cavitación. En el fenómeno de cavitación hay un crecimiento y un posterior colapso de burbujas que se forman, liberando ondas de choque de hasta 5000 K y 1000 bar de presión.

1.4 NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos poliméricos, que son partículas de tamaño nanométrico dispersas en una matriz polimérica, han generado un gran interés académico como comercial debido a sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, además de su bajo costo y disponibilidad; lo cual genera nuevas aplicaciones para la industria del plástico.

Con cargas de 1 a 5 % de nanopartículas, como láminas de silicatos o nanotubos de carbono; por mencionar algunas, las propiedades mejoran en comparación a rellenos tradicionales donde se requiere de 15 a 40 % de carga.¹⁶

Algunas propiedades poliméricas como el módulo elástico, estabilidad térmica, permeabilidad a los gases y la disminución en la inflamabilidad, aumenta con la presencia de nanoarcillas debido a las interacciones que tiene con los diferentes polímeros.

La arcilla más usada en la síntesis de nanocompuestos de polímeros es la montmorillonita (MMT), constituyente principal de la bentonita. En estudios recientes ha demostrado tener estabilidad térmica en la mezcla con polímeros.

En la estructura en capas de MMT existen grandes fuerzas de atracción iónica, lo cual hace que las estructuras sean difíciles de romper y dispersar homogéneamente en polímeros orgánicos. Por lo tanto es esencial modificar la MMT, el uso de compuestos orgánicos mejora la compatibilidad entre el polímero y la arcilla.

1.5 ARCILLA MODIFICADA

La bentonita es una roca compuesta de minerales, principalmente por silicatos de aluminio. La bentonita también es llamada arcilla activada por su afinidad en ciertas reacciones químicas causada por cargas negativas entre capas.

Se conforma de dos láminas tetraédricas de sílice superpuestas a una capa octaédrica de alumina, la capa intermedia es negativa debido a la sustitución de magnesio (II) y a veces hierro (II) por el aluminio (III) esta capa tiene capacidad de intercambio catiónico debido a su naturaleza estructural. Mientras que en los bordes tiene protones de adsorción/desorción (grupos aluminol y silanol).¹⁷

La l-lisina es un aminoácido que tiene dos grupos amino y un carboxilo, se produce por fermentación en un proceso biotecnológico, aunque también se obtiene de la fermentación de materia de origen agrícola, como el jarabe de caña de azúcar.¹⁸

La adsorción de la lisina en la arcilla se da principalmente por interacción electrostática entre la carga negativa de la arcilla y la carga positiva de la lisina. En recientes estudios se ha observado por espectroscopía de infrarrojo que la lisina se orienta verticalmente, con el grupo amino lateral hacia la superficie.¹⁹

1.6 HASE²⁰⁻²²

Polímeros asociativos solubles en agua son utilizados como modificadores de la viscosidad en diversas aplicaciones industriales, como en la formulación de pinturas y recubrimientos de papel. A diferencia de los espesantes convencionales

que están hechas a base de disolventes, estos nuevos polímeros no contribuyen a los problemas ambientales.

El polímero HASE (Hyper Alkali Swellable Emulsion), es un espesante acrílico asociativo, inicialmente formado por la dispersión ácida de copolímeros acrílicos y metacrílicos. Generalmente ácido metacrílico y acrilato de etilo. A un pH bajo el HASE existe como una dispersión de partículas insolubles (hidrófobas) en un medio acuoso. Tras una neutralización y por elevación de pH, el polímero sufre una expansión en espiral (al hidratarse se hincha formando micelas), esto se debe principalmente a la repulsión electrostática de las cargas negativas en la cadena principal. Los grupos hidrófobos se vuelven solubles en agua y se asocian con los de otras cadenas de polímero para formar uniones intermoleculares. Estas uniones producen una red polimérica, lo que aumenta la viscosidad de la solución.

Para neutralizar el HASE a un pH aproximado de 9 se empleó 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) al 95%.

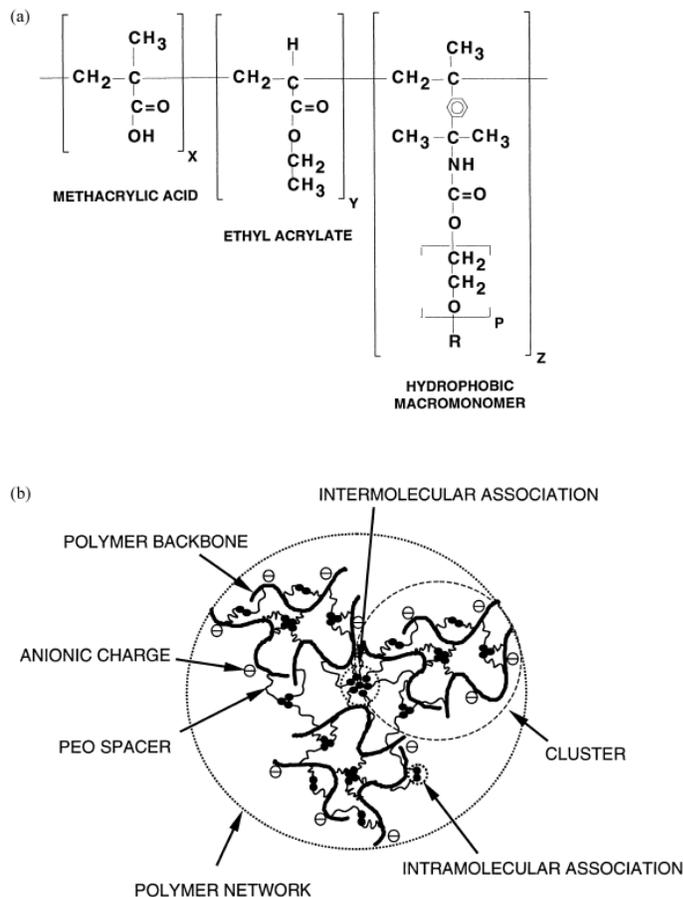


Figura 1.5. a) Estructura química del HASE; b) estructura de HASE antes de ser neutralizada.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el material y equipo empleado para el procesamiento, así como una descripción del proceso. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama con la metodología.

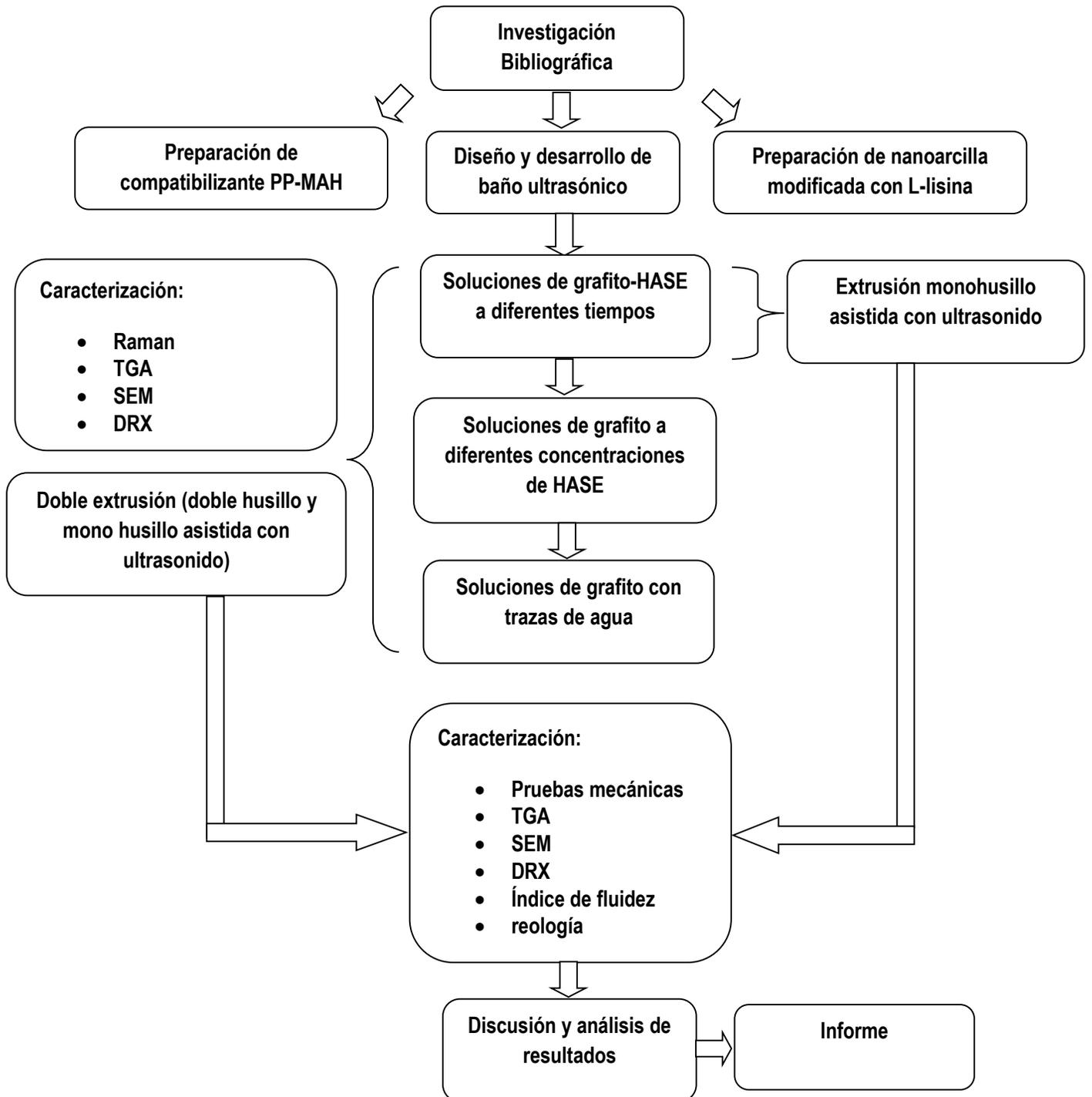


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología empleada.

2.1 MATERIALES

- Polipropileno, Formolene 2306 N copolímero de alto impacto, en la Tabla 2.1 se muestran las propiedades.

Tabla 2.1 Propiedades de Polipropileno

Índice de fluidez (g/10 min)	ASTM D1238	6.0
Densidad (g/cm ³)	ASTM D1505	0.9
Resistencia a la tensión (psi)	ASTM D638	4350
Elongación (%)	ASTM D638	9
Impacto Izod @ 73 °F (ft-lb/in)	ASTM D256	5.0

- Nanotubos de carbono, Plasticyl Nanocyl PP 2001, con una concentración de 20 % p/p.
- Arcilla, bentonita perfobent AIDSA.
- Grafito comercial.
- Primal TT-935 (ROHM AND HAAS). En la Tabla 2.2 se muestran las propiedades.
- L-lisina HCl.
- Anhídrido maleico 95%, Aldrich.
- Peróxido de benzoilo, Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, punto de fusión de 104-106 °C.

Tabla 2.2. Propiedades de Primal TT-935 (HASE)

Apariencia	Líquido lechoso blanco
Contenido de sólidos (%)	30
Viscosidad Brookfield	25 centipoise
Solvente	Agua
Químico	HASE
pH	2.8

2.2 EQUIPO

- Mezclador marca GAMA (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.).
- Molino para azúcar glass, marca GAMA.
- Extrusor monohusillo de la marca Haake Rheocord Torque Rheometer adaptado con un cabezal de seis piezoeléctricos para ultrasonido. Con diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor de 1.5 HP, control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/D 24:1 mm.
- Extrusor doblehusillo, Haake Rheocord 90, con doblehusillo cónico rotatorio.
- Dosificador de gránulos, Maguire modelo MLG-4-34.
- Secador al vacío (Low Pressure Dryer 30 de Maguire Products Inc.)
- Molino de cuchillas de alta velocidad.
- Generador de onda cuadrada.
- Inyectora Mannesman DEMAG, modelo Ergotech 50 con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D 20.
- Máquina de impacto Izod ranurado, las pruebas se realizaron bajo la norma ASTM D256.
- INSTRON 1125, para ensayo de tensión bajo la norma ASTM D638.
- Evaporador al vacío, se utilizó para recubrir las muestras con oro, de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-1100. Marca JEOL.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F marca JEOL.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments
- Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments, marca DSC 2910 Modulated DSC.
- Reómetro de esfuerzo controlado ARG2 (TA Instruments) con una geometría de platos paralelos de 429 mm de diámetro externo y de 400 mm de diámetro interno.

2.3 PREPARACIÓN DE LA NANOARCILLA

En un mezclador (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.) se agregaron 9 litros de agua desionizada y 5 kg de arcilla bentonita (Perfobent). Mientras se mezclaba, se agregó 0.5 kg de lisina (L-Lysine HCL de Sehyex, S.A De C. V.) la cual se diluyó en 1.36 litros de agua desionizada a 70°C. Para eliminar el agua, la mezcla se calentó a 70°C en un baño María hasta eliminar la mayor cantidad de agua, no rebasar esta temperatura evita la degradación de la l-lisina.

La mezcla de bentonita-l-lisina se dejó secar por un mes a temperatura ambiente, ya seca tiene la apariencia de grava que se formó a través del proceso. La molienda se lleva a cabo en un molino para azúcar "glass" hasta que la mezcla queda en polvo.

La cantidad de nanoarcilla que se utilizó fue de 2 phr (2 g por cada 100 g de polímero) por muestra.

2.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE GRAFITO

Para las soluciones de grafito, se diseñó un baño ultrasónico. Este se construyó con una bandeja de acero inoxidable de 50 x 30 x 15 cm y 4 elementos piezoeléctricos de 60 W, los cuales se colocaron a un costado de la bandeja (Figura 2.2). Las soluciones se colocaron en vasos de precipitado de 1 litro, en el baño se colocaron máximo 4 vasos.



Figura 2.2. Baño ultrasónico, a un costado se observan los piezoeléctricos y en el interior de la bandeja las diferentes soluciones de grafito-HASE.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para cada una de las mezclas extruidas se ocuparon 3 phr de grafito tratado con ultrasonido, por lo cual a cada vaso de precipitado se le adicionaron 18 gramos de grafito, 1 litro de agua desionizada y una cantidad variable de HASE, que fue de 1.5, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % en peso, con respecto al grafito. El HASE que se utilizó (Figura 2.3) es una solución con el 30 % de sólidos, para aumentar el pH y la viscosidad, se disolvió en una solución de 90.6 ml de agua con AMP (2-amino-2-metil-1-propanol) por cada 100 g de solución.



Figura 2.3. La muestra de la izquierda es la solución de HASE que se empleó, para obtenerla se partió del HASE de la derecha agregando agua, AMP y agitando.

Las soluciones se trataron con ultrasonido a una frecuencia de 28.076 kHz y una amplitud de 333 V. A las primeras soluciones se les adiciono 1.5 % de HASE; esta cantidad se determinó en un estudio previo con diferentes tensoactivos. Teniendo fija la concentración de HASE se varió el tiempo de exposición a ondas ultrasónicas en el baño, los tiempos fueron de 7, 14, 21 y 28 días.

De acuerdo a las propiedades mecánicas del material nanocompuesto que se obtuvieron con los diferentes procesos, los cuales se discuten más adelante, se seleccionó el tiempo de 14 días. Por lo anterior, las siguientes soluciones que se expusieron al ultrasonido, el tiempo quedo fijo y se varió la concentración de HASE de 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % (Figura 2.4).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Figura 2.4. Soluciones de grafito con 14 días de exposición al ultrasonido y una concentración 15, 10, 5 y 2 % de HASE, de izquierda a derecha.

Todas las soluciones de grafito, una vez cumplido el tiempo de exposición al ultrasonido, se retiraron del baño ultrasónico y se les evaporó el agua, quedando polvo nuevamente.

Lo que se busca con el proceso de ultrasonido es vencer las fuerzas de Van der Waals que predominan entre las capas de carbón en el grafito, obteniendo nanografito-grafeno; el HASE evita que coalescan las nanopartículas y/o láminas.

En la Figura 2.5 se propone el efecto del HASE en el grafito.

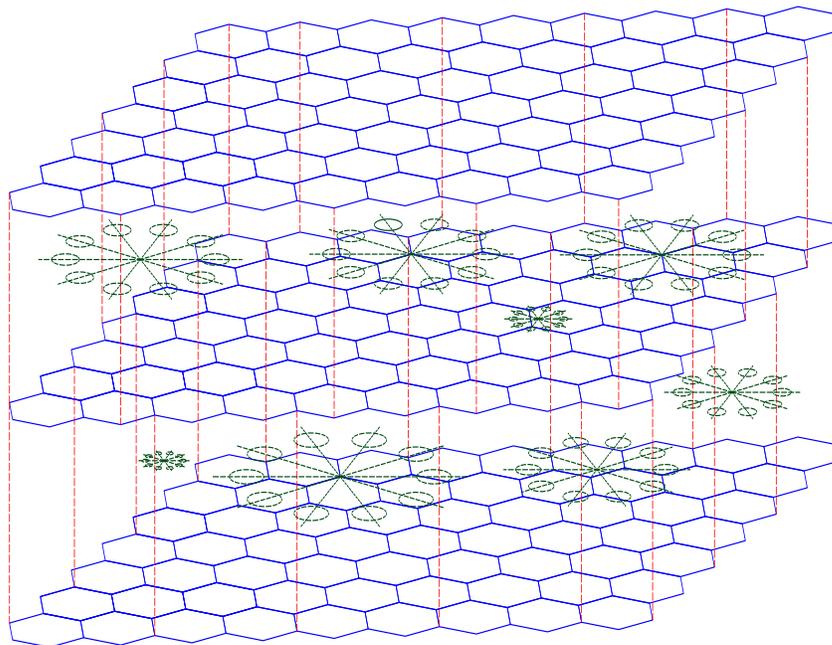


Figura 2.5. Efecto del HASE entre las capas de carbono en el grafito.

Para evidenciar el efecto del ultrasonido en las soluciones de grafito-HASE, se realizó espectroscopia Raman, rayos X y reología; los resultados se discuten en el siguiente capítulo.

2.5 PROCESAMIENTO

Una vez tratado el grafito y después de obtener nanoarcilla-lisina, éstos se mezclaron con polipropileno, nanotubos de carbono y PP-MAH. Las mezclas se extruyeron con dos diferentes procesos.

El primero consiste en una extrusión doble (DE), en el cual la mezcla se pasa por un extrusor doble husillo y posteriormente por una extrusión monohusillo asistido con un cabezal ultrasónico. Las muestras extruidas con el proceso de doble extrusión se observan en la Tabla 2.3:

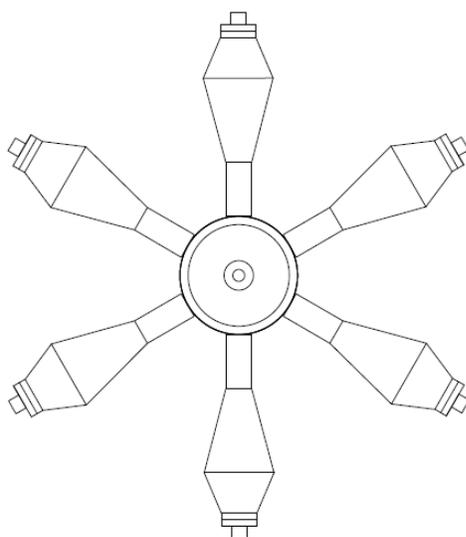
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 2.3. Descripción de las muestras procesadas por doble extrusión (doble husillo y posteriormente monohusillo asistido con ultrasonido).

Clave	Descripción
DE-PP	PP
DE-7-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 7 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-21-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 21 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-28-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 28 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono

El extrusor monohusillo tiene un cabezal con 6 piezoeléctricos que realizan una conversión de corriente eléctrica a ondas mecánicas, la cual proviene de un generador de onda cuadrada, donde se puede controlar la amplitud y la frecuencia de onda.

En la Figura 2.6 se muestra un esquema del extrusor, la parte frontal A) donde se observan los seis piezoeléctricos y la parte lateral B) donde se observan las cuatro zonas de calentamiento.



A)

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

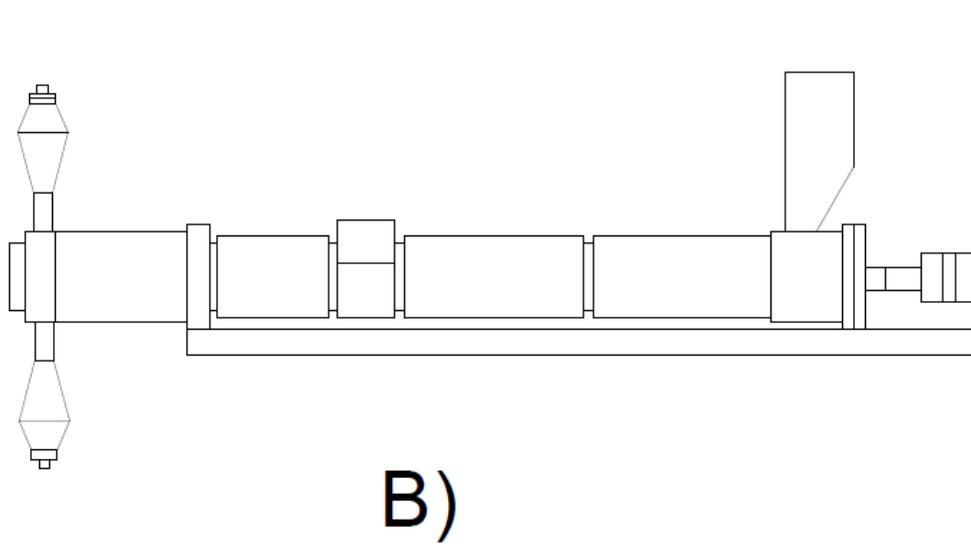


Figura 2.6. Extrusor adaptado con el cabezal para ultrasonido, A) parte frontal B) parte lateral.

El segundo proceso consiste en una extrusión en el extrusor monohusillo asistido con un cabezal ultrasónico. Las muestras extruidas por este proceso se observan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Descripción de las muestras procesadas por una sola extrusión, monohusillo con ultrasonido.

Clave	Descripción
U-7-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 7 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
U-14-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
U-21-HASE 1.5 %	PP, 3 phr Grafito tratado 21 días concentración de HASE al 1.5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono

Para comparar el efecto del ultrasonido en las soluciones de grafito, se procesaron muestras de grafito y nanografito sin tratamiento con y sin aditivos; 2 con grafito (gr) y 2 con nanografito (gr-nano). En la Tabla 2.5 se observa la descripción.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 2.5. Descripción de las muestras con las que se compara el efecto que tiene el grafito tratado.

Clave	Descripción
DE-gr	PP y grafito sin ningún tratamiento
DE-gr- nano	PP y nanogrfito sin ningún tratamiento
DE-gr+ Ad	PP, 3 phr grafito sin ningún tratamiento, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-gr-nano+ Ad	PP, 3 phr de nanogrfito sin ningún tratamiento, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono

Después de estos dos procesos, y en base a los resultados de las propiedades mecánicas como tenacidad y % de deformación, se seleccionó el proceso de doble extrusión y 14 días de exposición a ultrasonido como el mejor para exfoliar grafito. Posteriormente se varió la concentración de HASE en las soluciones de grafito. En la Tabla 2.6 se describen las muestras.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 2.6. Descripción de las muestras que se procesaron por doble extrusión, el grafito se trató 14 días variando la concentración de HASE.

clave	Descripción
DE-14-HASE 2%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 2 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 5%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 10%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 10 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 15%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 15 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 20%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 20 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-HASE 30%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 30 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono

Por último, se evaluó el comportamiento del grafito después de tratarlo por 14 días con diferentes concentraciones de HASE, con la diferencia de que el agua no evaporó por completo (SHASE), se adicionó a la mezcla con aproximadamente 50 ml de agua. En la Tabla 2.7 se muestra la descripción.

Tabla 2.7 Descripción de las muestras procesadas por doble extrusión, el grafito se trató 14 días con diferentes concentraciones de HASE; el grafito tratado se adiciono con trazas de agua.

Clave	Descripción
DE-14-SHASE 5%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 5 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-SHASE 10%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 10 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-SHASE 15%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 15 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono
DE-14-SHASE 20%	PP, 3 phr Grafito tratado 14 días concentración de HASE al 20 %, 2 phr PP-MAH, 2 phr arcilla y 1 phr de nanotubos de carbono

En la Tabla 2.8 se observan los perfiles de temperaturas para los dos extrusores.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 2.8. Condiciones de operación para extrusión.

Perfil de temperaturas para el extrusor doble husillo a 50 RPM	
Zona	Temperatura (°C)
Alimentación	190
Compresión	200
Dosificación	210
Dado	220

Perfil de temperaturas para el extrusor mono husillo a 50 RPM	
Zona	Temperatura (°C)
Alimentación	190
Compresión	200
Dosificación	210
Dado	220

El extrusor adaptado con el cabezal ultrasónico se trabajó con una frecuencia de 28.076 kHz y 333 V.

Después de ser procesadas las muestras se sometieron al proceso de molienda y secado y posteriormente al proceso de inyección. En la Tabla 2.9 se muestran las condiciones de operación de la máquina inyectora así como las temperaturas de procesamiento.

Tabla 2.9. Parámetros de operación para inyección.

Perfil de temperaturas para la inyectora	
Zona	Temperatura (°C)
Alimentación	210
Compresión	220
Dosificación	230
Dado	230
Condiciones de operación	
Parada de dosificación	68 cm ³
Revoluciones	60 U/min
Retroceso	69 cm ³
Tiempo de enfriamiento	30 s
Presión de inyección	14993 psi
Velocidad de inyección	40 cm ³ /s

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las probetas que se obtuvieron del proceso de inyección se les realizó pruebas de tensión de acuerdo a la norma ASTM D638 con una longitud inicial de 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm. En la Figura 2.7 se muestra un esquema de las medidas de la probeta.

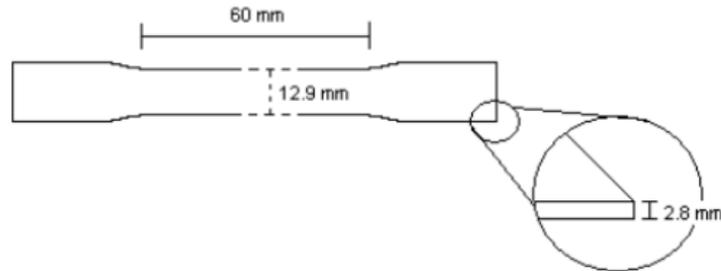


Figura 2.7. Probeta para ensayo de tensión

Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron según la norma ASTM D256. En la Figura 2.8 se muestra el esquema

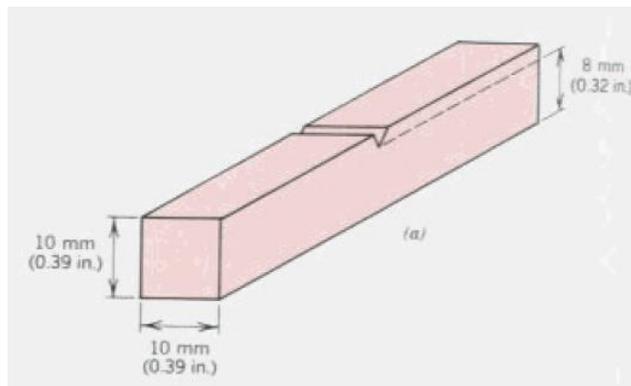


Figura 2.8. Probeta para ensayo de impacto

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas mecánicas, índice de fluidez, análisis térmico, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido, reológicas y Raman.

3.1 PRUEBAS MECÁNICAS

Como se mencionó, el tiempo de exposición al ultrasonido fue la variable en las soluciones de HASE. El grafito obtenido se mezcló con PP, PP-MAH, nanotubos de carbono y arcilla. A continuación se presenta la Tabla 3.1 con los datos obtenidos por las pruebas de impacto y tensión, sólo con doble extrusión.

Tabla 3.1. Pruebas de impacto y tensión para el proceso por doble extrusión

	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Fractura (MPa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Impacto Izod Ranurado (J/m)
DE-PP	27.3	10	570	11.8	79	14.8	341-34
DE-gr	23.5	10	482	19.7	41	7.7	182-31
DE-gr-nano	24.8	9	585	17.0	25	5.3	149-16
DE-gr+Ad	24.9	11	502	15.8	54	10.2	142-11
DE-gr-nano+Ad	24.6	10	598	15.7	40	8.1	128-31
DE-7-HASE 1.5 %	26.5	12	501	14.1	60	11.9	178-14
DE-14-HASE 1.5 %	27.1	12	512	12.4	102	19.2	195-24
DE-21-HASE 1.5 %	26.3	11	519	13.9	84	15.7	185-19
DE-28-HASE 1.5 %	27.8	12	523	15.9	59	12.1	170-25

En la Tabla 3.1, en las primeras tres filas, se observa las propiedades mecánicas para PP prístino, PP con grafito sin tratamiento y PP con nanografito. Las propiedades son muy similares a excepción de la deformación a la fractura y tenacidad, propiedad que disminuye para la muestra con carga de grafito; esto debido a una aglomeración de partículas de grafito en la matriz polimérica, la cual se corrobora con la fractura frágil en las probetas.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al agregar los aditivos a las anteriores muestras la propiedad que se corrige notoriamente es la tenacidad, posiblemente, debido al compatibilizante y la nanoaracilla.

Al comparar con las demás muestras donde el grafito se expuso al ultrasonido la tenacidad y deformación a la fractura es donde se observan cambios significativos, principalmente en las mezclas DE-21-HASE 1.5 % y DE-14-HASE 1.5 %. Esto se adjudica a una correcta dispersión de las capas de grafito, debido al HASE y al tiempo de exposición al ultrasonido. El grafito le confiere mayor plasticidad a las muestras, por lo cual se requiere una mayor cantidad de energía para llegar a la rotura.

Tabla 3.2. Pruebas de impacto y tensión para un proceso de extrusión mono husillo asistida con ultrasonido.

	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo Young (MPa)	Resistencia fractura (Mpa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (Mpa)	Impacto Izod ranurado (J/m)
U-7- HASE 1.5 %	26.1	12	495	15.9	33	7.0	197-10
U-14- HASE 1.5 %	26.4	11	498	21.3	22	4.5	178-28
U-21- HASE 1.5 %	24.9	12	479	13.6	106	18.3	154-35

En la Tabla 3.2 el procesamiento es sólo a través del extrusor monohusillo con ultrasonido. De las tres mezclas se obtienen valores más altos para las muestras con grafito tratado con ultrasonido durante 14 y 21 días. Para la muestra U-14-HASE 1.5 % se observa una mayor resistencia a la fractura y para la U-21-HASE 1.5 % una mayor tenacidad. Similar a las que se procesaron por doble extrusión, la gran cantidad de aditivos no mejora la flexibilidad de las cadenas poliméricas, lo cual se refleja en un módulo de Young invariante en cada una de las muestras y menor al del PP prístino.

En la Figura 3.1 y 3.2 se compara la tenacidad y deformación a la fractura, respectivamente, para muestras sometidas a diferentes procesos. Dos cosas se pueden destacar en ambas gráficas, la primera es el efecto que tiene el agregar los aditivos a las muestras de PP con grafito sin ningún tratamiento, y por último el incremento de la muestra DE-14-HASE 1.5 % donde el grafito tiene un tratamiento ultrasónico.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Figura 3.1. Tenacidad para muestras con diferente procesamiento.

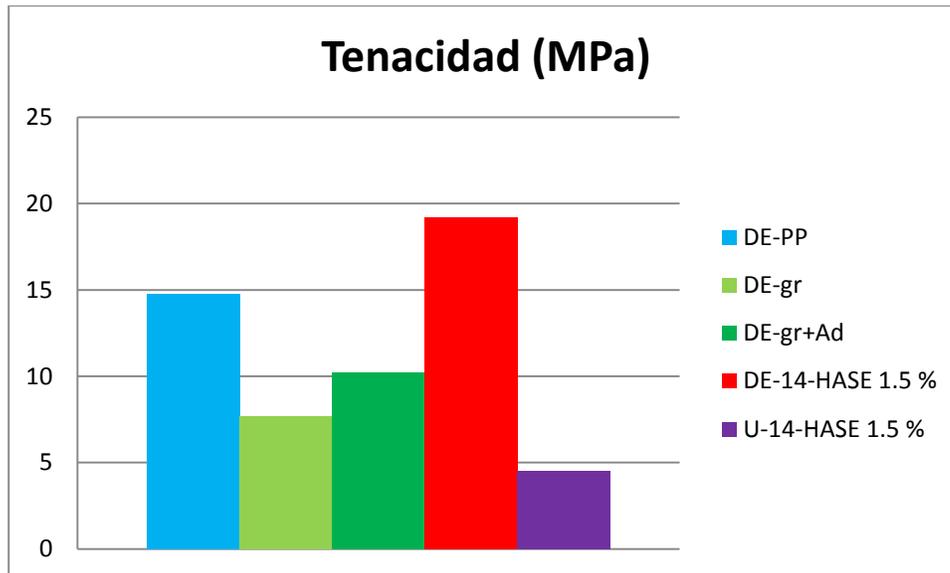
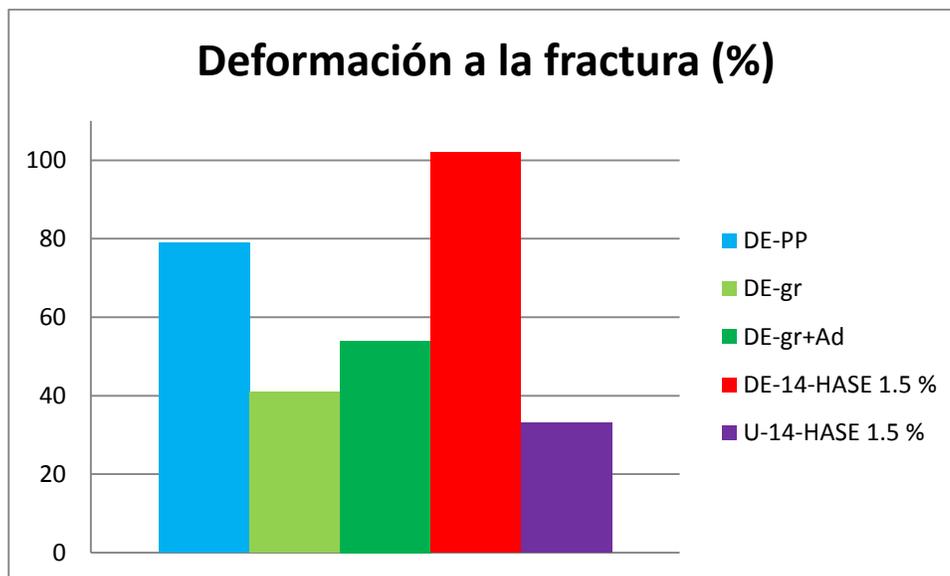


Figura 3.2 Deformación a la fractura para muestras con diferente procesamiento



Comparando los resultados de pruebas mecánicas de los dos procesamientos y tomando en cuenta que en el extrusor monohusillo es complicado procesar las muestras con mucha carga. El tiempo de tratamiento de ultrasonido que se empleó para las soluciones de grafito donde se obtienen las mejores propiedades de tenacidad y deformación a la fractura fue 14 días y el procesamiento con que se continúa es la doble extrusión. Para los experimentos posteriores se dispone a observar el efecto de la concentración de HASE en las soluciones de grafito.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.3. Pruebas de impacto y tensión para un proceso por doble extrusión, variando la concentración de HASE.

	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Fractura (Mpa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (Mpa)	Impacto Izod Ranurado (J/m)
DE-PP	27.3	10	570	11.8	79	14.8	341-34
DE-gr+Ad	24.9	11	502	15.8	54	10.2	142-11
DE-14-HASE 2 %	20.6	13	417	18.7	26	4.6	248-15
DE-14-HASE 5 %	27.7	11	533	13.2	98	19.0	263-25
DE-14-HASE 10 %	28.4	12	548	14.3	52	11.5	258-15
DE-14-HASE 15 %	26.5	11	519	16.1	62	12.0	199-19
DE-14-HASE 20 %	25.1	10	545	16.8	45	9.3	256-34
DE-14-HASE 30 %	25.4	10	545	16.3	49	10.1	256-21

En la Tabla 3.3 se observan las mezclas a diferentes concentraciones de HASE para las soluciones de grafito tratado durante 14 días. Para comparar la mejora en las propiedades mecánicas se graficó la tenacidad y la resistencia a la fractura para las diferentes pruebas, ya que en estas dos propiedades se observan cambios más significativos.

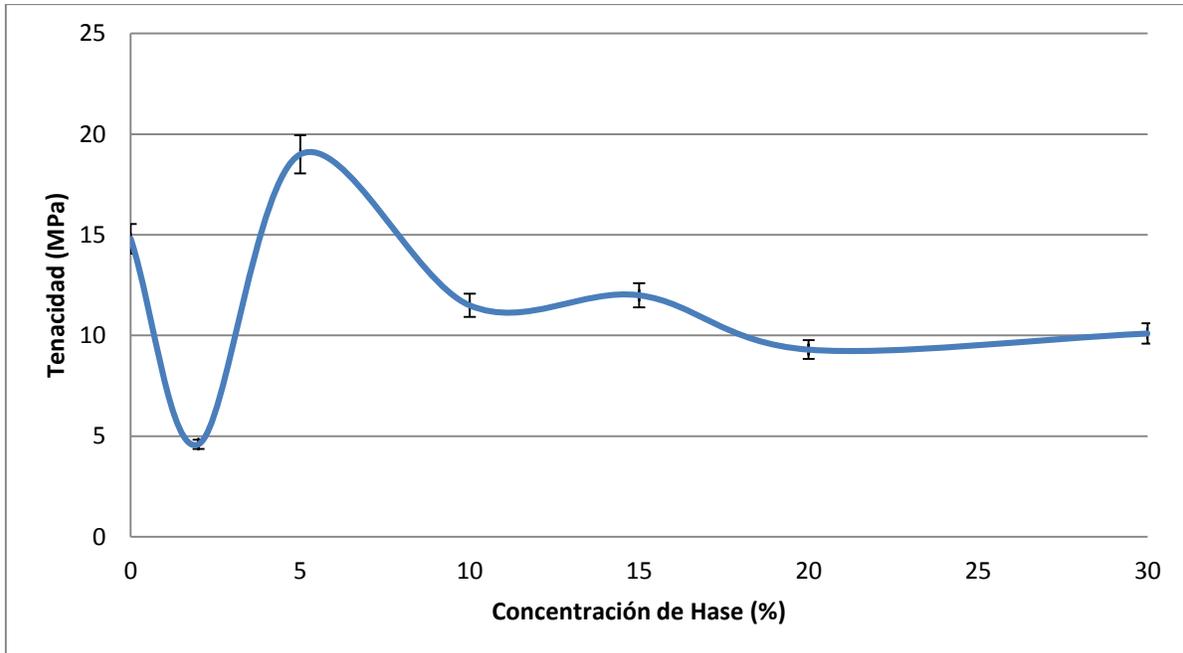


Figura 3.3. Tenacidad en función de la concentración de HASE para formulaciones donde el grafito se trató 14 días y se procesó por una doble extrusión (DE-14).

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

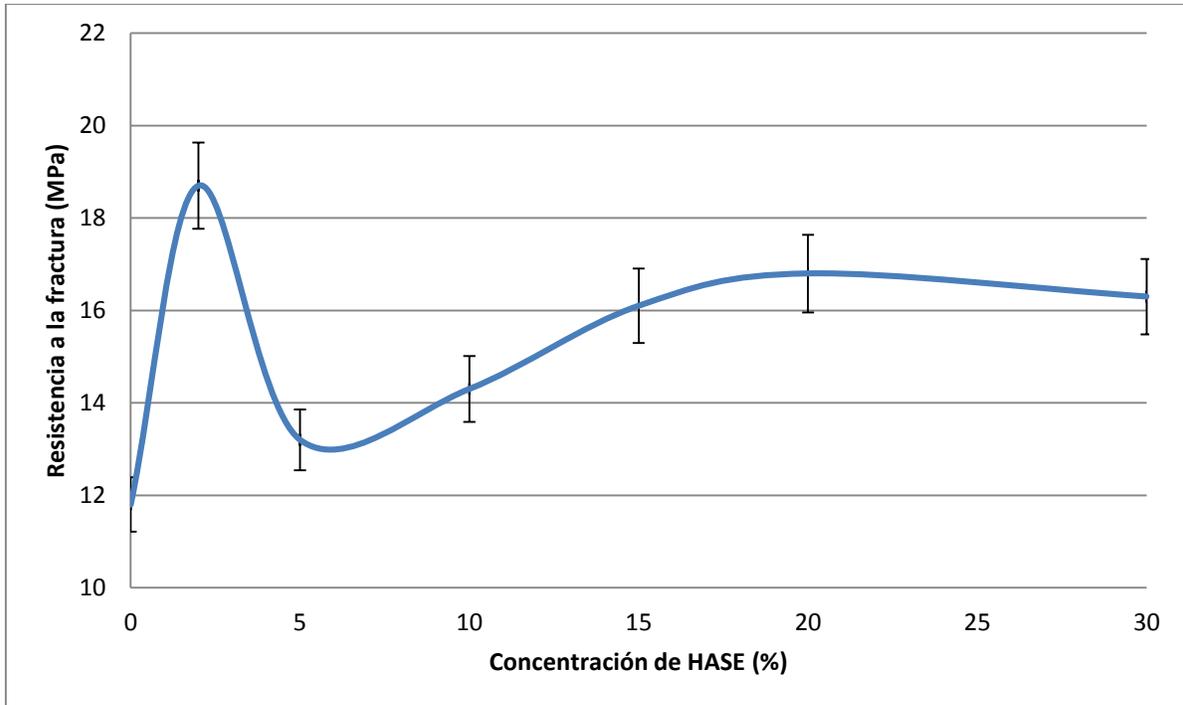


Figura 3.4. Resistencia a la fractura en función de la concentración de HASE para formulaciones donde el grafito se trató 14 días y se procesó por una doble extrusión (DE-14).

En las Figuras 3.3 y 3.4 se observa que para concentraciones muy altas de HASE los valores de la resistencia a la fractura y la tenacidad tienden a ser menores. En la primera gráfica se observa que a 5 % de HASE la tenacidad tiene un valor máximo, mientras que en la segunda gráfica se da a una concentración de 2 %.

Al exponer el grafito a ondas ultrasónicas estas vencen las fuerzas de Van der Waals. El HASE, debido a su estructura, interactúa entre las capas de grafito evitando que se vuelvan a enlazar. Debido a esto se evaluó el efecto del grafito en la mezcla polimérica agregando trazas de agua. En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades mecánicas para este proceso variando la cantidad de HASE en las soluciones.

De la Tabla 3.3 y 3.4 se obtiene la Figura 3.5 donde se observa la diferencia en el impacto en las muestras donde se eliminó el agua después del tratamiento ultrasónico y donde se dejó agua.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

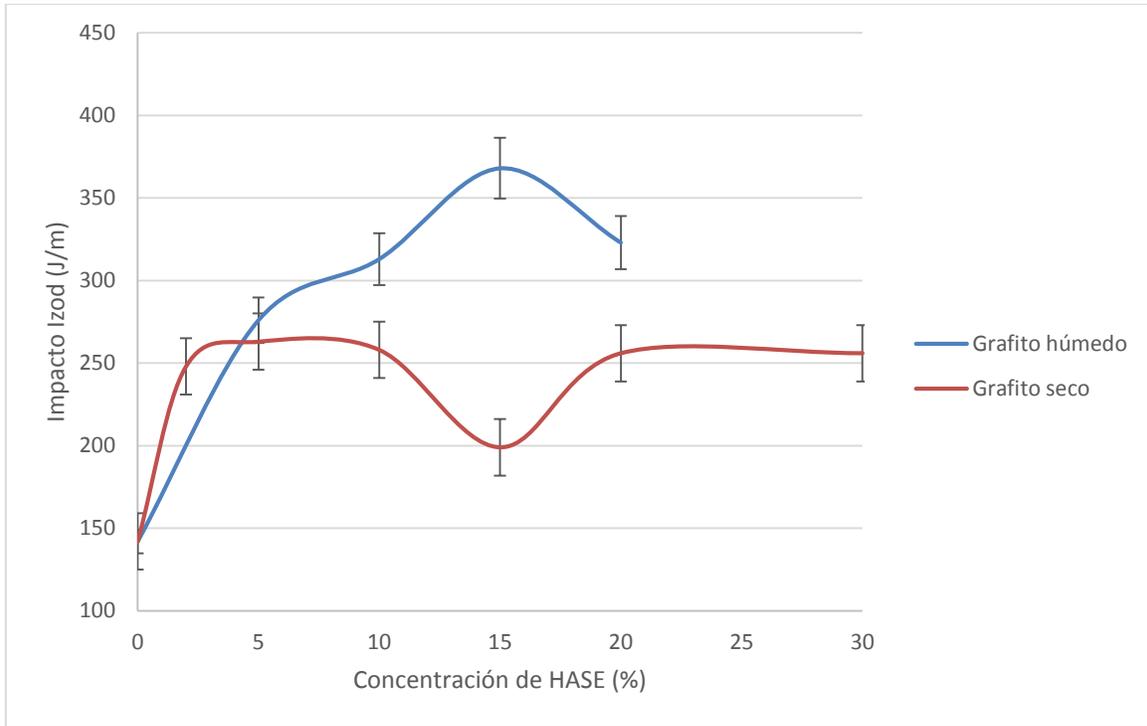


Figura 3.5 Impacto vs concentración de HASE para pruebas DE-14 con grafito húmedo y seco

Tabla 3.4. Pruebas de tensión e impacto para muestras DE-14, donde el grafito húmedo se adiciona a la matriz polimérica.

	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a tensión (%)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Fractura (Mpa)	Deformación a fractura (%)	Tenacidad (Mpa)	Impacto Izod Ranurado (J/m)
DE-PP	27.3	10	570	11.8	79	14.8	341-34
DE-gr+Ad	24.9	11	502	15.8	54	10.2	142-11
DE-14-SHASE 5 %	26	10	506	19	38	7.9	276-48
DE-14-SHASE 10 %	26.3	10	494	17.7	36	7.8	313-61
DE-14-SHASE 15 %	26.3	10	468	17.4	38	8.4	368-36
DE-14-SHASE 20 %	26.5	9	494	18.4	36	7.9	323-62

En comparación con las demás muestras se observa que las propiedades como la tenacidad y la deformación a la fractura disminuyen; sin embargo, algo interesante que se observa es que el impacto y la resistencia a la fractura

incrementan, esto implica que el material nanocompuesto se vuelve más dúctil y se endurece a mayores deformaciones.

3.2 ANÁLISIS TERMICO

Se realizó análisis termogravimétrico de temperatura ambiente a 600 °C a la arcilla con y sin tratamiento. Como la arcilla se extruye con PP y demás cargas a 220 °C, nos interesa conocer la estabilidad térmica. La arcilla sin ningún tratamiento pierde 4.53 % en peso y después de modificarla con l-lisina a la misma temperatura pierde solo 1.96 % en peso. Por lo cual la interacción entre el aminoácido y la arcilla le confiere una mayor estabilidad térmica a la temperatura de procesamiento.

El mismo análisis se hizo con las muestras de grafito variando la concentración de HASE a un tiempo de exposición de 14 días. Los resultados de observan en la Tabla 3.5

Tabla 3.5. Pérdida de peso para muestras de grafito donde se varía la concentración de HASE.

Muestra	Pérdida en peso a 220°C (%)
Grafito	0.17
Grafito 5 % HASE	0.17
Grafito 10 % HASE	0.13
Grafito 15 % HASE	0.11
Grafito 20 % HASE	0.14

Como se observa, la muestra de grafito sin ningún tratamiento tiene la pérdida de peso más significativa en comparación con las demás muestras aunque no es un intervalo muy grande, por lo que las pequeñas variaciones se deben sólo a trazas de agua que tenía cada muestra antes de realizar el análisis termogravimétrico.

La adición interlaminar de HASE evita que las capas de grafito tratado ultrasónicamente vuelvan a unirse. Esto debido a que el HASE tiene una concentración de agua y AMP, que aumenta el pH y genera una expansión en la estructura del grafito.

Una vez que las soluciones de grafito-HASE cumplieron el tiempo de exposición al ultrasonido, el agua se evaporó, esto pudiera afectar las propiedades del material nanocompuesto de PP con este grafito. Sin embargo, esto no ocurre ya que se observa una mejora en las propiedades mecánicas, las cuales se discutieron anteriormente. Para las muestras donde se evapora toda el agua a

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

diferencia de que cuando se deja un contenido de agua las propiedades caen significativamente, con excepción del impacto.

En el anexo se pueden observar los termogramas para las muestras de grafito y de arcilla.

Otra propiedad de interés en las muestras extruidas es el efecto del grafito en la temperatura de degradación y la rapidez de degradación. A continuación en la Tabla 3.6 se muestran estos parámetros para las diferentes mezclas.

La rapidez de degradación está asociada con la estructura del material, a baja rapidez de degradación se obtiene un mejor material. El único valor que destaca se observa en la mezcla de 5 % de HASE, donde la temperatura de degradación es menor a las de las otras mezclas, también se observa una rapidez de degradación mucho menor, lo cual está relacionado con la estructuración y una correcta dispersión de los aditivos en el material.

Tabla 3.6. Temperatura y rapidez de degradación para las diferentes mezclas, obtenidos de los termogramas mediante TGA.

Muestra	T _{onset} (°C)	T _p (°C)	Rapidez de Degradación (%/°C)	T _f (°C)
PP	391.0	454.4	2.6	467.7
PP-MAH	387.9	454.4	2.7	468.9
Nanotubos	431.6	461.3	3.1	474.2
DE-PP	375.2	442.4	2.1	459.3
DE-7-HASE 1.5 %	386.7	448.8	2.0	469.4
DE-14-HASE 1.5 %	387.9	449.4	2.2	470.7
DE-21-HASE 1.5 %	384.8	448.8	2.1	468.8
DE-28-HASE 1.5 %	386.2	445.4	2.0	467.3
U-7-HASE 1.5 %	408.0	453.9	2.8	469.8
U-14-HASE 1.5 %	398.1	452.2	2.7	470.8
U-21-HASE 1.5 %	408.4	453.4	2.8	470.9
DE-14-HASE 2 %	413.8	453.9	3.0	471.2
DE-14-HASE 5 %	337.8	396.7	1.9	419.3
DE-14-HASE 10 %	411.7	456.2	2.8	471.4
DE-14-HASE 15 %	411.6	456.2	2.9	473.3
DE-14-HASE 20 %	417.0	456.8	2.8	471.9
DE-14-HASE 30 %	410.7	454.5	2.8	472.0
DE-14-SHASE 5 %	414.2	455.6	2.8	472.3
DE-14-SHASE 10 %	412.7	455.6	2.8	471.2
DE-14-SHASE 15 %	411.8	455.1	3.0	470.8
DE-14-SHASE 20 %	408.9	454.5	2.8	471.1

3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Las cadenas poliméricas de corta longitud y geometría simple se deslizan una sobre otra con relativa facilidad ya que ofrecen poca resistencia al flujo. Por otra parte, las cadenas largas con estructuras complejas y que por lo tanto tienen un peso molecular mayor ofrecen mayor resistencia al flujo.

Por lo tanto el índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del material.

El índice de fluidez se realizó bajo la norma ASTM D1238 de acuerdo al método A, donde se mide el flujo del material a través de un orificio después de un tiempo de precalentamiento a determinada temperatura y con una carga específica.

En la Tabla 3.7 se muestra el índice de fluidez para todas las muestras procesadas. Se observa que las muestras que tienen un índice de fluidez menor y que es casi igual al del PP virgen (sin ningún procesamiento) son las muestras procesadas por doble extrusión (DE), donde el grafito (seco y húmedo) se trató 14 días con diferentes concentraciones de HASE.

La muestra que contiene grafito seco con 5 % de HASE, que además destaca por la mejora en tenacidad, resistencia a la fractura y rapidez de degradación, tiene un valor de 6.2 g/10 min; después de someterse a un doble proceso y adicionarle una gran carga, refleja una apropiada estructuración de las cadenas, por lo que hay una mayor resistencia al flujo.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.7 Índice de fluidez para las diferentes muestras de PP con carga.

Muestra	Índice de fluidez (g/10 min)
PP	6.0
DE-PP	7.4
DE-7-HASE 1.5 %	10.8
DE-14-HASE 1.5 %	10.8
DE-21-HASE 1.5 %	10.6
DE-28-HASE 1.5 %	8.8
U-7-HASE 1.5 %	8.1
U-14-HASE 1.5 %	8.1
U-21-HASE 1.5 %	7.7
DE-14-HASE 2 %	10.8
DE-14-HASE 5 %	6.2
DE-14-HASE 10 %	7.0
DE-14-HASE 15 %	6.7
DE-14-HASE 20 %	6.2
DE-14-HASE 30 %	6.2
DE-14-SHASE 5 %	6.7
DE-14-SHASE 10 %	6.4
DE-14-SHASE 15 %	6.6
DE-14-SHASE 20 %	6.6

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X ^{2, 8, 23-25}

A partir de los difractogramas obtenidos se puede conocer el espacio interplanar para la familia de planos (00 l), que son característicos del orden tridimensional. El pico (002) se observa a $2\theta = 26.5$, este es característico para la distancia interplanar del grafito. Cuando se expone la solución de grafito-HASE al ultrasonido la intensidad del pico debe reducirse, puesto que el grafito se exfolia debido al tratamiento y forma grafeno y nanografito. El grafeno al ser solo una capa de carbono, carece de orden perpendicular al plano, por lo que ya no existe ni puede observarse el pico (002).

A continuación se muestran en las Figuras 3.6 y 3.7 los difractogramas para el grafito sin ningún tratamiento y la muestra que se sometió 14 días al tratamiento ultrasónico con una concentración de 5 % de HASE. Las otras muestras con diferente concentración de HASE se excluyen, ya que al no observarse una variación el difractograma es similar.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

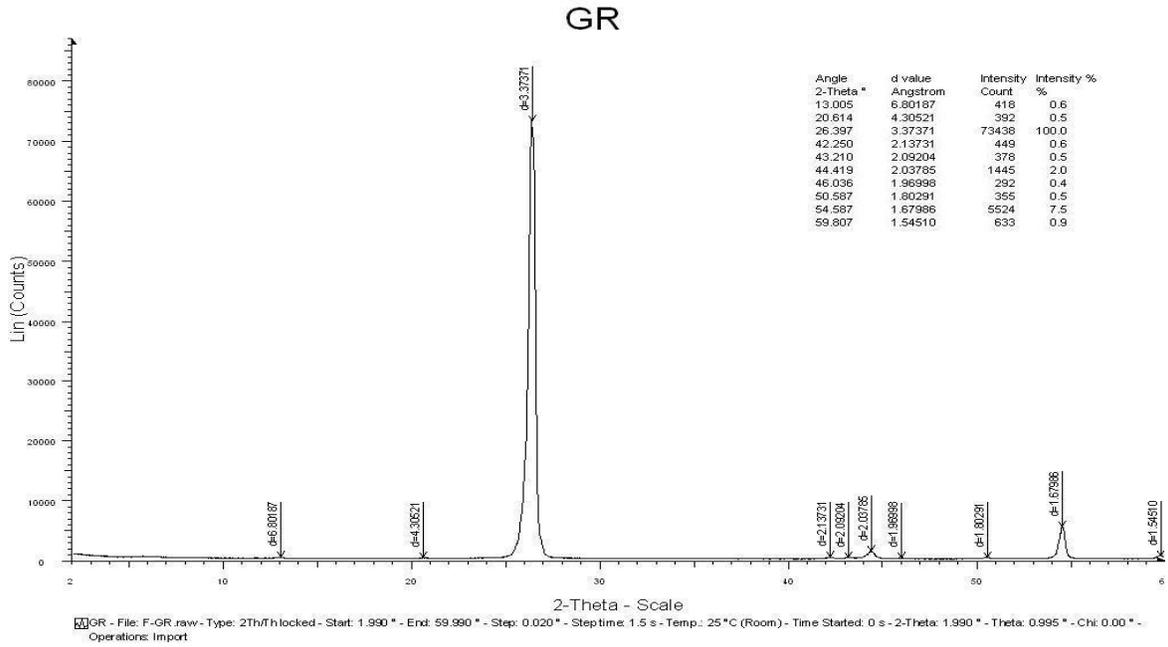


Figura 3.6. Difractograma de grafito pristino.

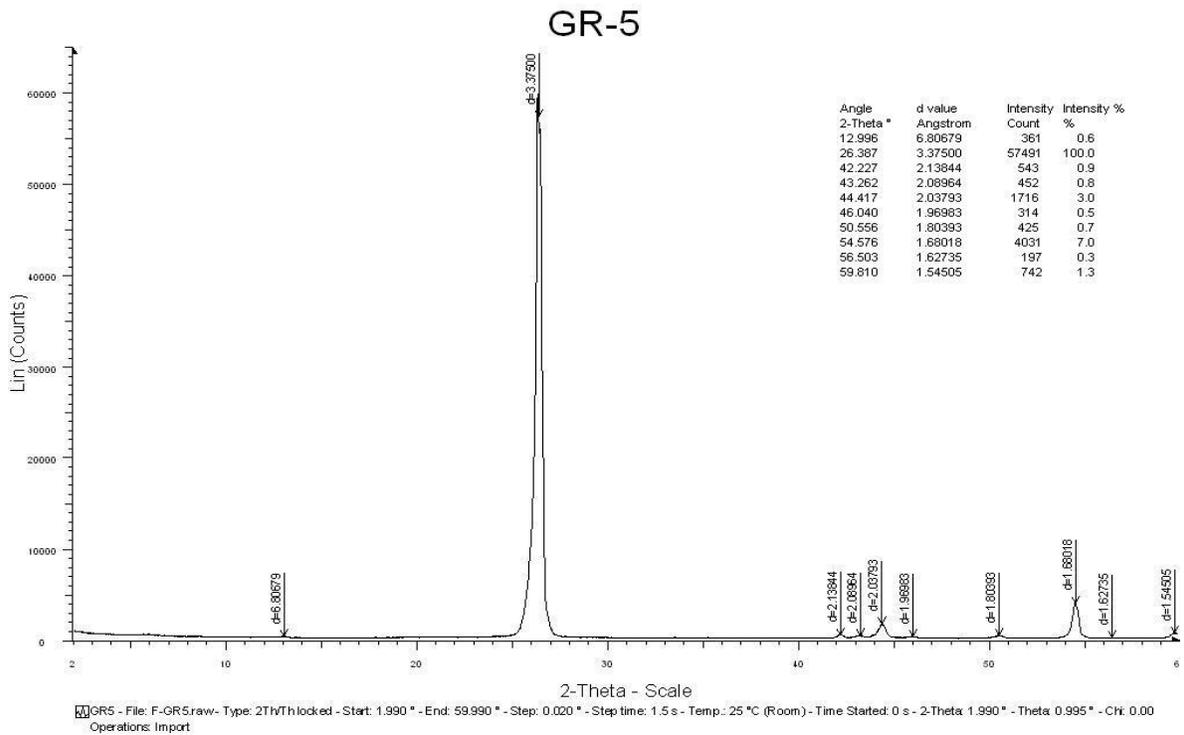


Figura 3.7. Difractograma de grafito tratado durante 14 días con 5 % de HASE.

Como se observa en los difractogramas, la distancia interplanar para las muestras donde se varía la concentración de HASE y grafito prístino es la misma, de 3.37 en el pico $2\theta = 26.3$. Esto implica que las muestras analizadas presentan orden cristalino y no es posible observar grafeno, nanografito mediante esta técnica.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) consiste de una columna de electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona aumentos desde 25X hasta 1 000 000X con 1 nm de resolución, lo cual permite observar la morfología fina de nanoestructuras.



Figura 3.8. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7600F

Las muestras pueden ser observadas, sólo si los materiales son conductores para evitar una carga por efecto del haz de electrones primarios. Si no lo es, la muestra debe ser recubierta con una capa delgada de material conductor con un grosor de pocos nanómetros (por ejemplo, grafito, plata, oro, platino, etc.). El recubrimiento se lleva a cabo en un evaporador al vacío. Las muestras de polímero analizadas se recubrieron con oro, las muestras de grafito no fue necesario que se recubrieran ya que el carbón es un material conductor.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS



Figura 3.9. Evaporador al vacío JFC-1100 JEOL

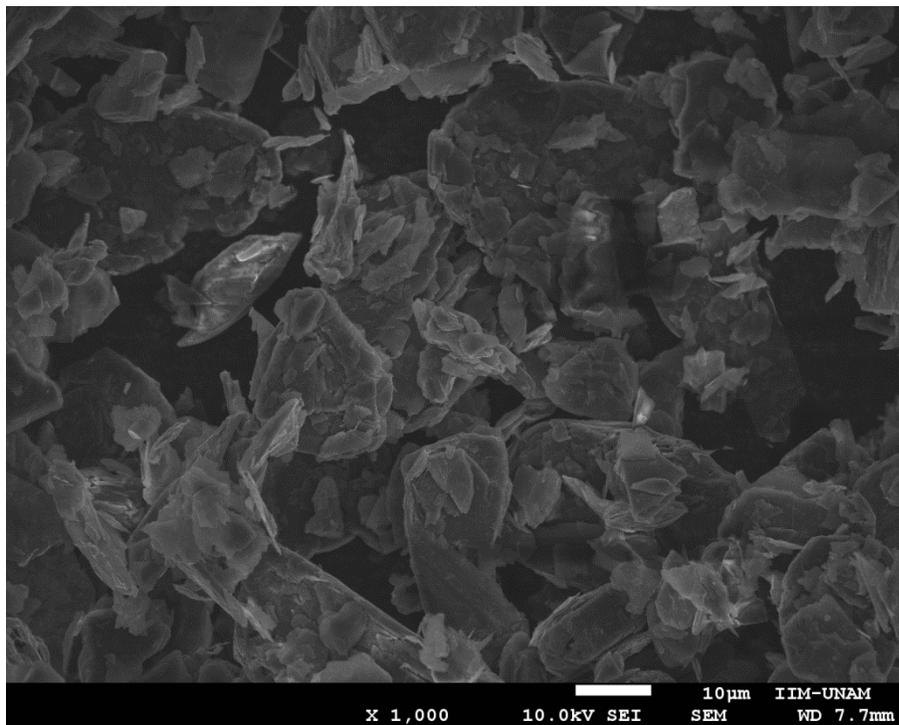


Figura 3.10. Grafito sin ningún tratamiento

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

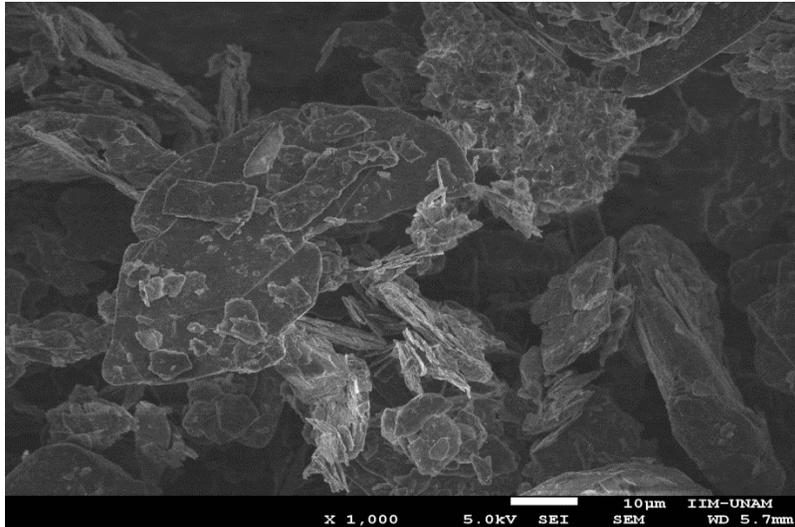


Figura 3.11 Grafito tratado 14 días con 5% de HASE

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran las micrografías para el grafito sin ningún tratamiento y tratamiento ultrasónico de 14 días con una concentración de 5% de HASE, respectivamente. En esta última se observa que después del tratamiento ultrasónico, el grafito tiende a mostrar un espesor menor en las capas e incluso se nota el desprendimiento de algunas capas de grafeno. Esto se puede atribuir al efecto que tiene el ultrasonido y el HASE sobre el grafito.

Las siguientes imágenes se tomaron de probetas después de someterse a un ensayo de impacto. En la superficie analizada se observa el comportamiento de la fractura.

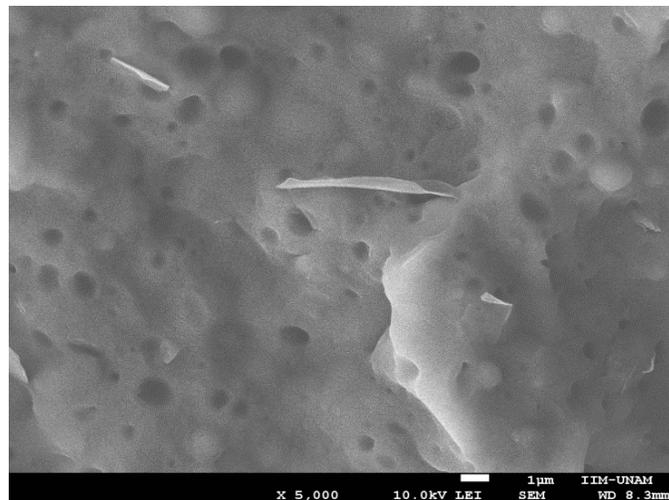


Figura 3.12. Micrografía DE-14 con 5% de HASE

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Figura 3.12 se presenta una muestra procesada por doble extrusión con grafito expuesto 14 días al ultrasonido y con 5 % de HASE, en ella se observa una homogénea dispersión de la nanoarcilla y el grafito. Sin embargo, también se muestran unas láminas no integradas que faltó se compatibilizaran, estas posiblemente sean grafeno.

El relieve que muestra la micrografía tiene algunos huecos y estrías que son característicos de materiales dúctiles, esto concuerda con la mejora en la propiedad de tenacidad.

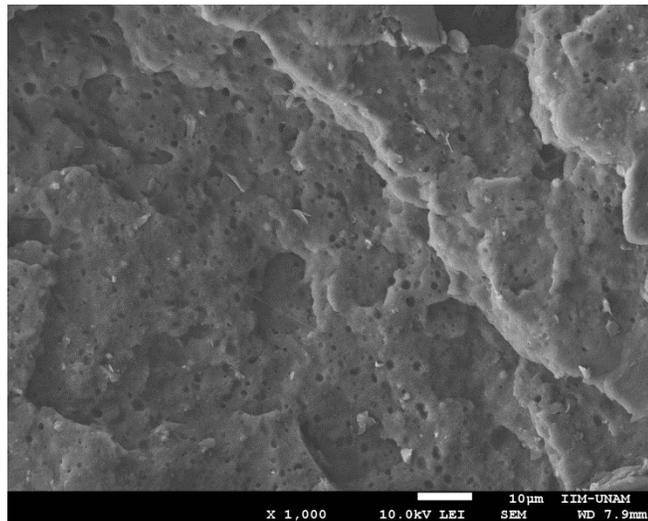


Figura 3.13 Micrografía DE-14 con 1.5 % de HASE

La Figura 3.13 es una muestra con doble extrusión donde la concentración de grafito es de 1.5 % y tratada ultrasónicamente 14 días. Al igual que la anterior micrografía se observa una superficie de un material tenaz con algunas capas de carbono en la superficie de fractura.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

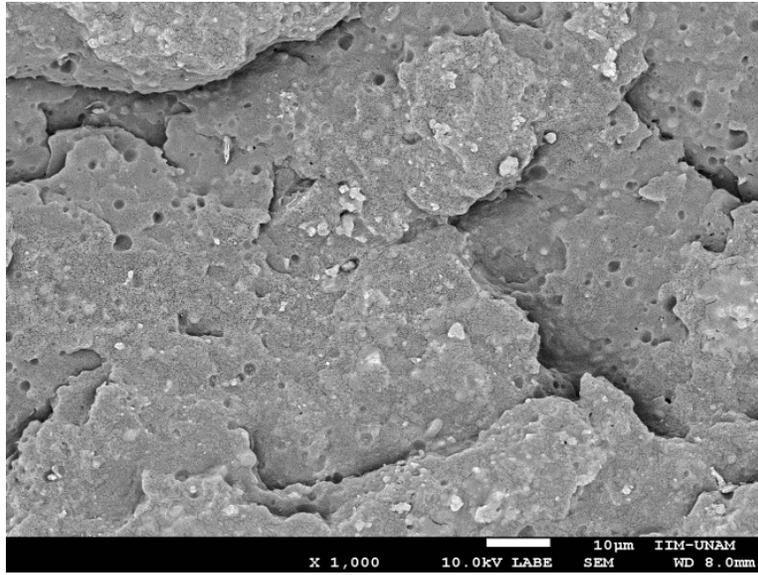


Figura 3.14 Micrografía DE-14 con grafito húmedo y 5 % HASE

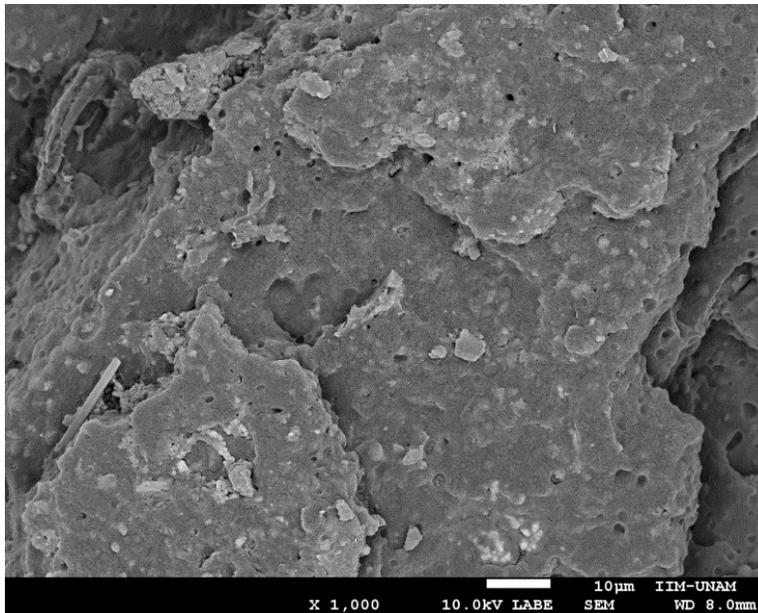


Figura 3.15 Micrografía DE-14 con grafito húmedo y 10 % HASE

En las Figuras 3.14 y 3.15 en las cuales el grafito se procesó con trazas de agua se observa bastantes cúmulos de partículas, esto se debe a que el agua que se agrega aglomera la nanoarcilla y al grafito lo que provoca imperfecciones en el material. Esto provoca dislocaciones y por lo tanto una menor energía será requerida para ocasionar una fractura, esto se puede comprobar con la baja tenacidad de estas muestras.

3.4 REOLOGÍA

En la Figura 3.16 se observan curvas de viscosidad cortante de muestras procesadas por doble extrusión donde se varia el tiempo que el grafito estuvo expuesto al ultrasonido (DE-14 y DE-21) con una concentración de 1.5 % de HASE y de grafito sin ningún tratamiento (DE-gr prístino y DE-gr prístino más aditivos). En las formulaciones de grafito sin ningún tratamiento ultrasónico se aprecia una viscosidad menor con respecto a las que tienen un tratamiento ultrasónico; al exfoliar el grafito este le confiere una mayor estabilidad mecánica al flujo a la mezcla, esto posiblemente a una mayor superficie de contacto entre las capas de carbono y la matriz polimérica. De las muestras con grafito tratado la más viscosa es la muestra DE-21, lo cual implica una mayor estabilidad al flujo, esto es atribuible a un mayor tiempo de exposición al ultrasonido para la solución de grafito. Un tiempo mayor de exposición al ultrasonido permite que las partículas de HASE interactúen entre capas de carbono.

En esta curva también se observa que el procesar DE-14 tendrá un ahorro energético con respecto a la DE-21, ya que el grafito requerirá menos tiempo de exposición al ultrasonido y al extruir con el resto de los aditivos y tener una menor viscosidad que DE-21 será más sencillo procesar en el extrusor la mezcla; cabe resaltar que las propiedades mecánicas son muy similares en ambas formulaciones.

De la Figura 3.16, ajustando las curvas al modelo de Cross (Ecuación 3.1) se obtiene la Tabla 3.8 donde se observa las pendientes. Las pendientes de DE-21 (-1.2) y DE-14 (-1.11) son muy similares entre sí, estas son mayores con respecto a las otras dos pendientes que se calculan. Este cambio en las pendientes representa una mayor estructuración para las muestras DE-14 y DE-21 que contienen grafito tratado. Esto implica que tiene un perfil más adelgazante al corte; ocasionado por partículas menores al grafito, nanograpito y grafeno que actúan como agentes deslizantes entre las diferentes estructuras poliméricas.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + k\dot{\gamma}^n} \dots (3.1)$$

Tabla 3.8 Pendientes para diferentes muestras, los datos se ajustaron al modelo de Cross.

Muestra	Pendiente
DE-gr prístino	-0.89
DE-gr prístino más aditivos	-0.76
DE-14	-1.11
DE-21	-1.20

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

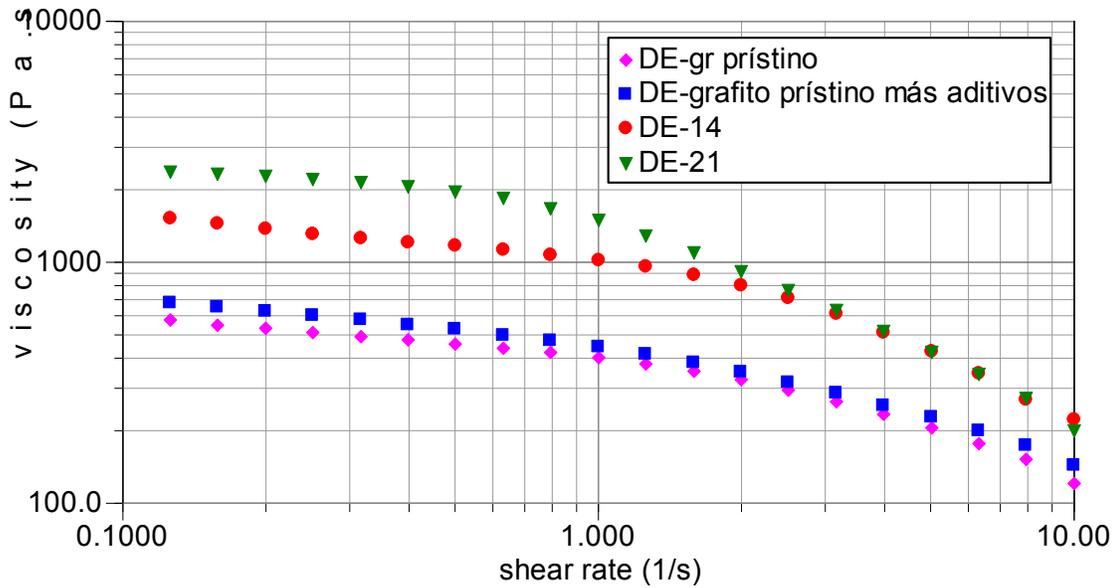


Figura 3.16 Viscosidad vs rapidez de corte para muestras procesadas por doble extrusión donde el grafito se trató 14 y 21 días a una concentración de 1.5 % de HASE (DE-14 y DE-21), y para grafito prístino con y sin aditivos.

En la Figura 3.17 se observan los resultados de viscosidad compleja en función de la frecuencia angular para las dos mejores muestras y el PP con grafito prístino más aditivos, las tres muestras se procesaron mediante una doble extrusión.

El gráfico indica la estructuración de las muestras, a mayor viscosidad compleja mayor es la estructuración. La muestra DE-14-HASE 5 % tiene una viscosidad compleja mayor con respecto a la DE-14 y al grafito sin ningún tratamiento. Una mayor concentración de HASE propicia que las capas de carbono no coalescan, generando una mayor área superficial. Al procesar en el extrusor con el cabezal ultrasónico el polipropileno, los nanocompuestos y el grafito tratado hay escisión de enlaces los cuales generan radicales libres que permiten la formación de nuevos enlaces y/o creación de entrelazamientos en el material, generando una mayor estructuración.

Cabe señalar que no es necesario una gran concentración de HASE, ni un gran tiempo de exposición al ultrasonido, lo cual hace más viable un proceso industrial con el uso de estos aditivos para las mejoras que en este trabajo se plantean.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

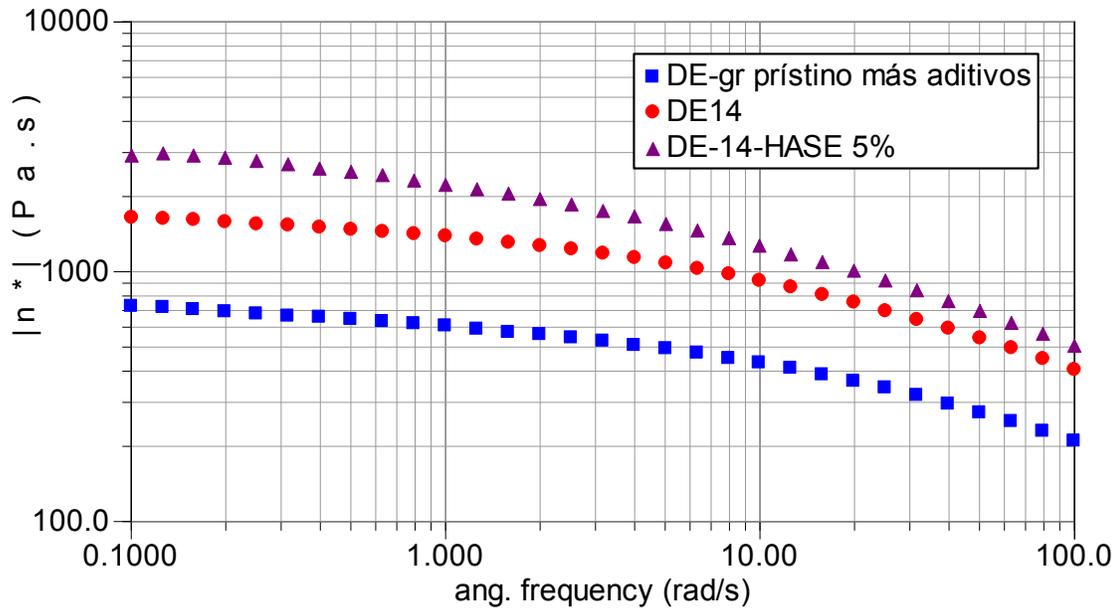


Figura 3.17. Curva de viscosidad compleja contra frecuencia angular para pruebas procesadas por doble extrusión, todas las muestras tienen los mismos aditivos; una muestra contiene grafito prístino y las otras contienen una solución de grafito tratado a 14 días con una concentración de HASE de 1.5 % (DE-14) y 5 % (DE-14-HASE 5 %).

En la Figura 3.18 se observa la viscosidad compleja contra la frecuencia angular, para las muestras procesadas por doble extrusión y las soluciones grafito-HASE tratadas 14 días (DE-14), donde se varió la concentración de HASE. En esta gráfica se observa la diferencia entre evaporar toda el agua de las muestras de grafito tratado y dejar trazas de agua. Las curvas presentan una tendencia similar, por lo que el dejar trazas de agua no afecta la estructuración de la muestra.

En las micrografías de estas muestras se observa que no hay una correcta dispersión de nanopartículas, principalmente la arcilla y el grafito-nanografito-grafeno, lo cual disminuye la superficie de contacto. Esta aglomeración de nanopartículas evita una mejora en el resto de las propiedades mecánicas y térmicas, por lo cual esta mezcla (grafito húmedo) se descarta para posteriores análisis. Cabe señalar que la muestra con 5 % de HASE muestra los mejores resultados con respecto a las demás concentraciones.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

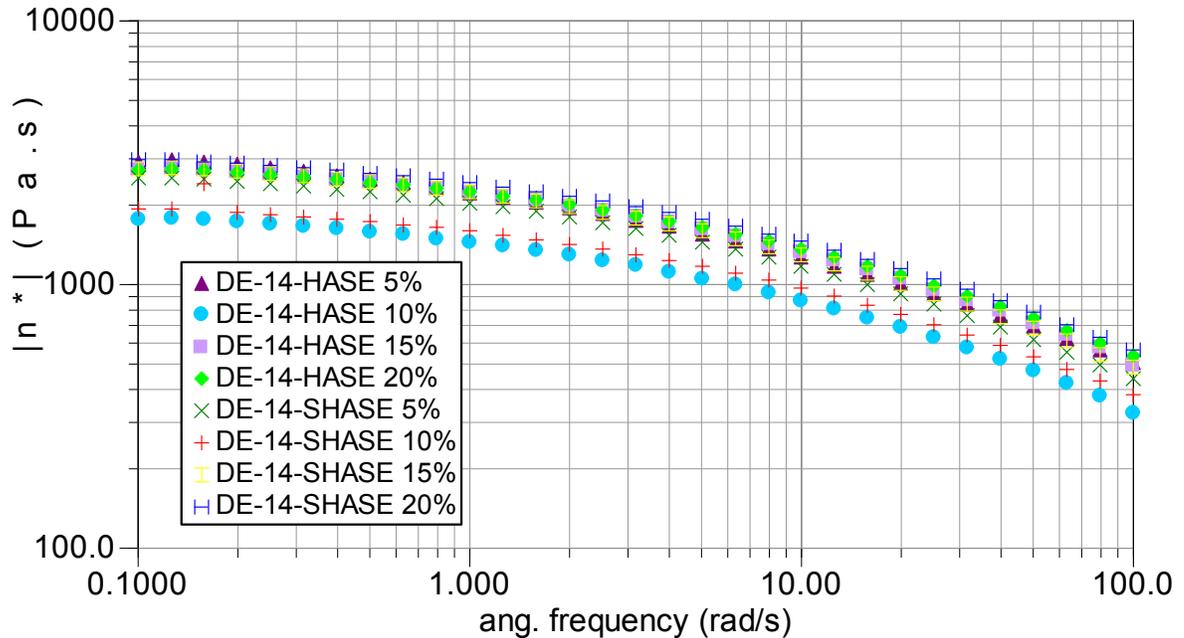


Figura 3.18. Curva de viscosidad compleja contra frecuencia angular para pruebas procesadas por doble extrusión (DE) donde el grafito se trató durante 14 días a diferentes concentraciones de HASE, se observan las muestras con trazas de agua (SHASE) y sin trazas de agua (HASE).

En la Figura 3.19 se observa los módulos viscoso (G'') y elástico (G') en función de la frecuencia angular para las mezclas con mejores resultados, se observa el dominio del módulo viscoso sobre el módulo elástico y una pendiente menor para DE-14-HASE 5 % lo cual implica una mayor resistencia a deformaciones debido a una mayor estructuración.

Por último en la Figura 3.20 se hace un comparativo de la estructuración para las mezclas con grafito prístino y nanograpito comercial. El nanograpito con aditivos muestra una mayor estructuración, debido a que las partículas son de un tamaño menor que las del grafito. Sin embargo, al comparar con las muestras de grafito que se trataron (Figura 3.18), la viscosidad compleja es mayor para las muestras con grafito tratado que para el grafito prístino y nanograpito comercial; por lo cual se da una alternativa a partir de la exfoliación ultrasónica del grafito.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

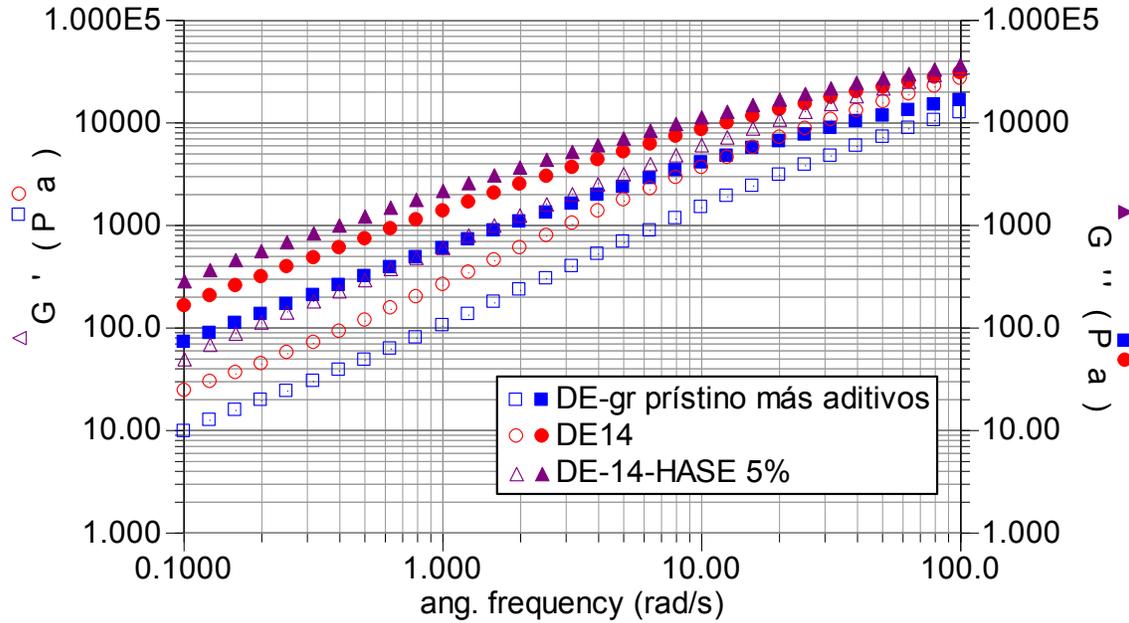


Figura 3.19 Curva de G' y G'' contra frecuencia angular para las muestras más representativas de los diferentes procesos.

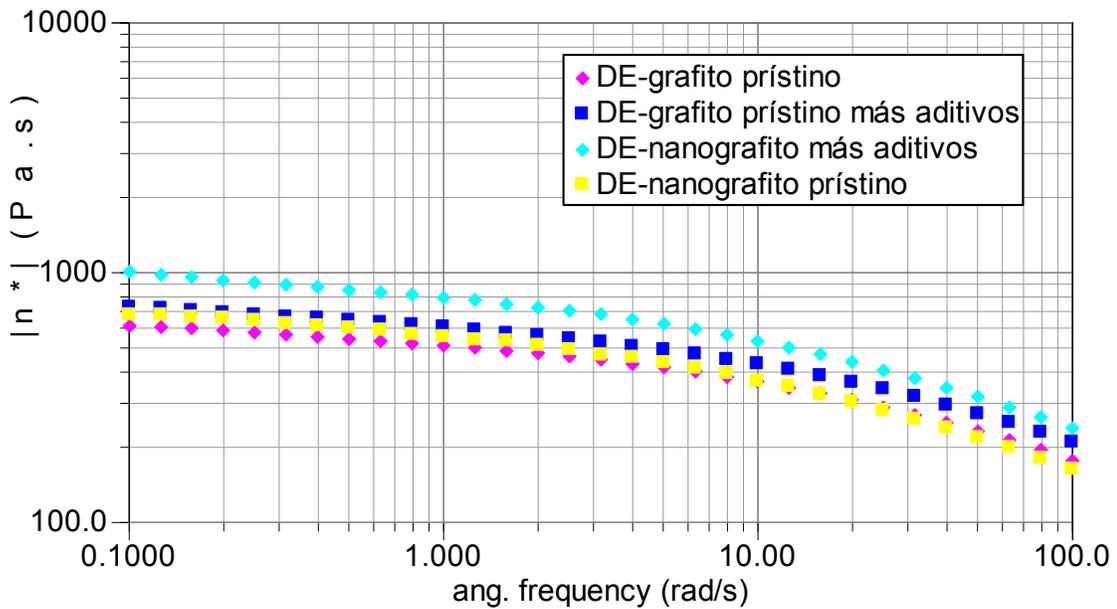


Figura 3.20. Curva de viscosidad compleja contra frecuencia angular para grafito y nanografito.

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN ^{2, 8, 24-28}

El efecto Raman consiste en una dispersión inelástica de un fotón provocada por su interacción con la materia. Cuando se hace incidir radiación monocromática de frecuencia ν_0 sobre un material cualquiera, los fotones incidentes absorbidos excitan las moléculas del material llevándolas hasta un estado excitado virtual. Cuando el estado virtual decae, los fotones emitidos poseen en su mayoría la misma energía que la de los fotones absorbidos. Esto es lo que se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh, y es la que se emplea, en la obtención de difractogramas de rayos X. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones emitidos sufre un cambio tras la dispersión, lo que se conoce como dispersión inelástica, emergiendo con una frecuencia ν_R distinta de los fotones incidentes.

Espectroscopia Raman es una prueba para caracterizar grafeno. Un espectro Raman de una monocapa de grafeno muestra dos principales características: el pico G corresponde al fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} a 1580 cm^{-1} y el pico 2D correspondiente a dos fonones a 2700 cm^{-1} . El pico 2D puede ser usado para identificar el grafeno, un solo pico agudo para el caso de grafeno monocapa, mientras que en bicapas apiladas AB en el pico 2D se compone de 4 bandas.

El grafito muestra un pico 2D ancho y diferido que en una primera aproximación puede ser equiparado con dos picos. La forma del pico 2D cambia con el número de capas, de modo que la banda 2D de una muestra que contiene 8-10 capas apenas se distingue del grafito (Figura 3.22). En caso de desorden aparecen características por defecto en el espectro Raman, el pico D primer orden del pico 2D se encuentra a 1350 cm^{-1} , y el pico D' que aparece a 1620 cm^{-1} . Estos picos son comunes que no se observen en el grafeno debido a sus pocos defectos estructurales.

En la siguiente Figura 3.21 se muestran los diferentes picos en un espectro Raman y en la Figura 3.22 se observan los difractogramas para el grafito y grafeno.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

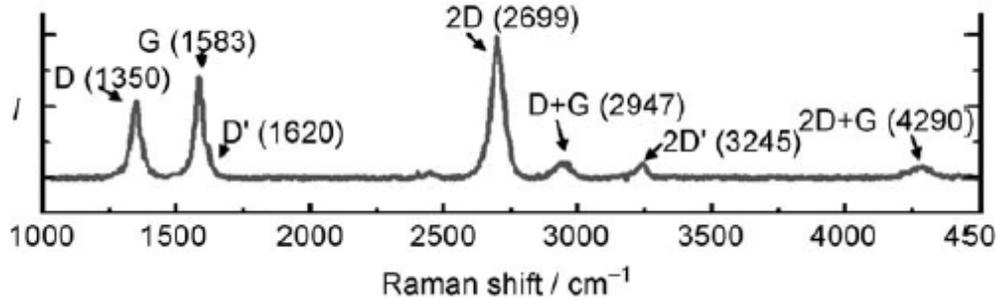


Figura 3.21 Espectro Raman para una capa de grafeno preparado por exfoliación mecánica. La longitud de onda del láser es de 514.5 nm.

La espectroscopia Raman se realizó a partir de una gran cantidad de hojuelas depositadas sobre un sustrato de silicio, con el fin de obtener buenas estadísticas del material obtenido.

En la Figura 3.23 se observa el espectro Raman para las muestra de grafito grafeno y nanografito las cuales sirven como un comparativo para las muestras de grafito tratadas ultrasónicamente.

En esta gráfica se observa en el pico 2D (2700 cm^{-1}) un pico más definido para el grafeno, mientras que el pico del grafito está más ancho, diferido y hacia la derecha. El pico característico del grafeno se observa en el espectro a números de onda menores, debido a que la cantidad de deformación de la nube electrónica es menor con respecto al grafito; esto debido a la estructura más simple del grafeno. Cabe señalar que el efecto Raman se puede observar cuando interaccionan el fotón de la luz incidente con la nube electrónica de la muestra. Por lo tanto mientras mayor es el número de capas de grafeno, los picos se harán más anchos y se observaran a números de onda mayores, además de que se requerirá una mayor energía para observarlos mediante esta técnica.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

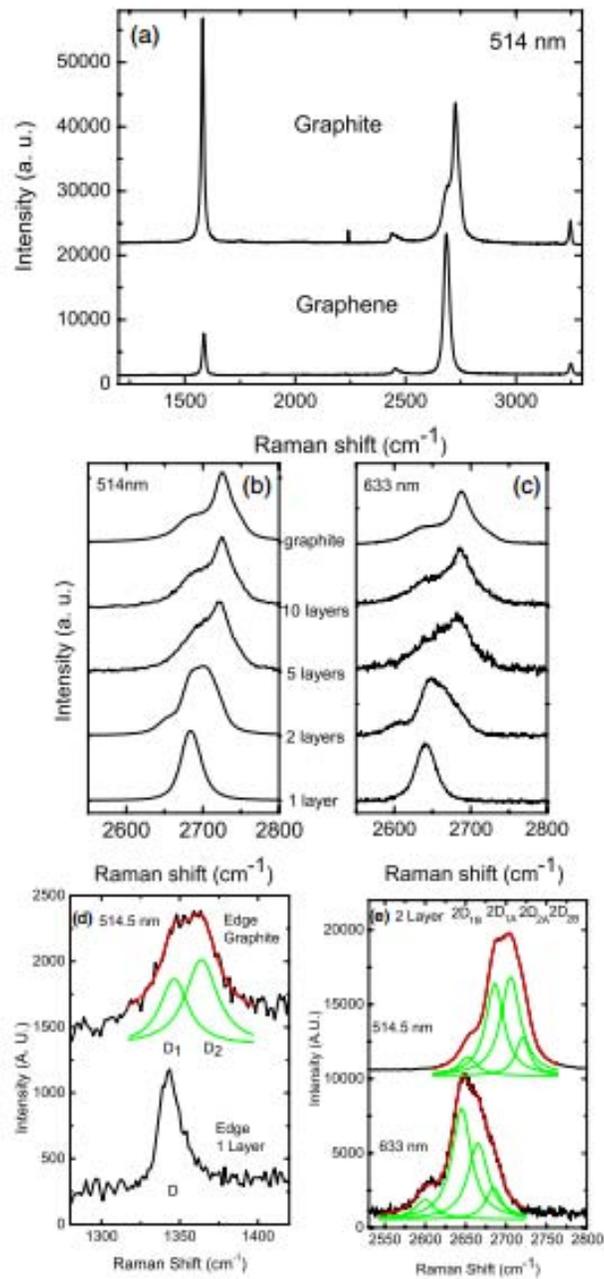


Figura 3.22. a) Espectro Raman a 514 nm para grafito y grafeno; b) Evolución del número de capas de un espectro a 514 nm; c) Evolución del número de capas de un espectro a 633 nm; d) Comparación del pico D para grafito y grafeno a 514 nm, se muestra el pico D_1 y D_2 ; e) 4 componentes de la banda 2D en 2 capas de grafeno a 514 y 633 nm.

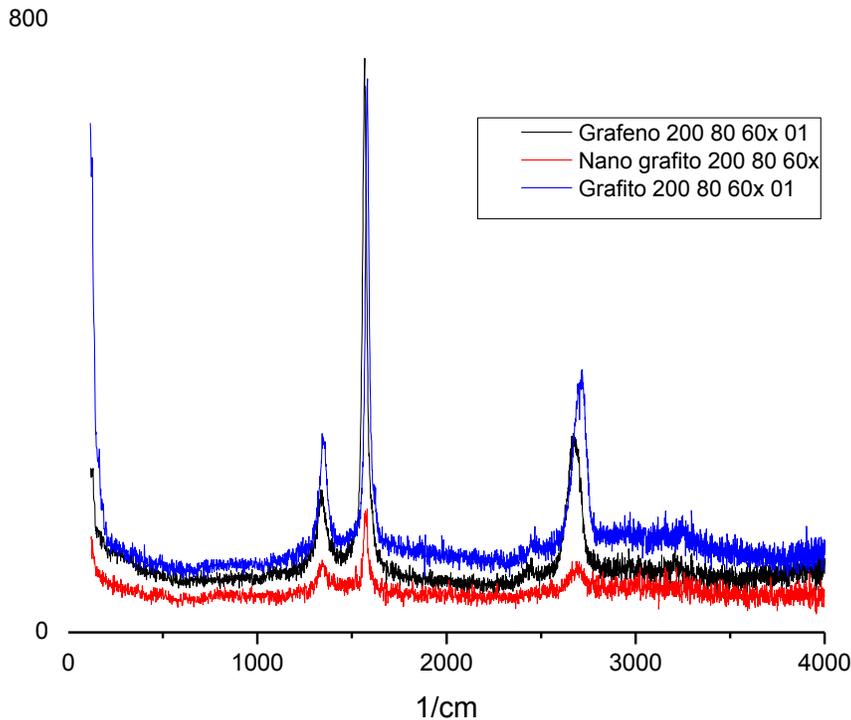


Figura 3. 23. Espectroscopia Raman para muestras de grafeno, nanografito y grafito.

En la Figura 3.24 se observan las muestras de grafito sin ningún tratamiento y grafito con una concentración de 5, 10, 15 y 20% de HASE. En él se observan los picos característicos de muestras gráficas, el pico 2D, G y D.

Comparando con la Figura 3.22 b se observa que la disminución de capas en la muestra de grafito hasta ser grafeno del pico 2D tienden a estar más simétrico, intenso y orientado a la izquierda. Esto mismo se observa en el espectro Raman donde se modifica la concentración de HASE, el pico 2D de 5 % de HASE, es el primero que se observa a la izquierda con respecto a las demás muestras y más intenso; cabe mencionar que esta muestra fue la que mejores resultados dio en las pruebas mecánicas y térmicas al compatibilizarlo con PP.

El pico D el cual describe los defectos, es nulo para el grafeno debido a los pocos defectos estructurales, en el espectro donde se varía la concentración de HASE, el pico menos intenso es el de 20% de HASE, además se observa una tendencia que a mayor concentración de HASE hay menos defectos estructurales, por lo que la muestra de 5% de HASE es grafeno de varias capas que tiene defectos estructurales debidos probablemente a la estructura del HASE.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

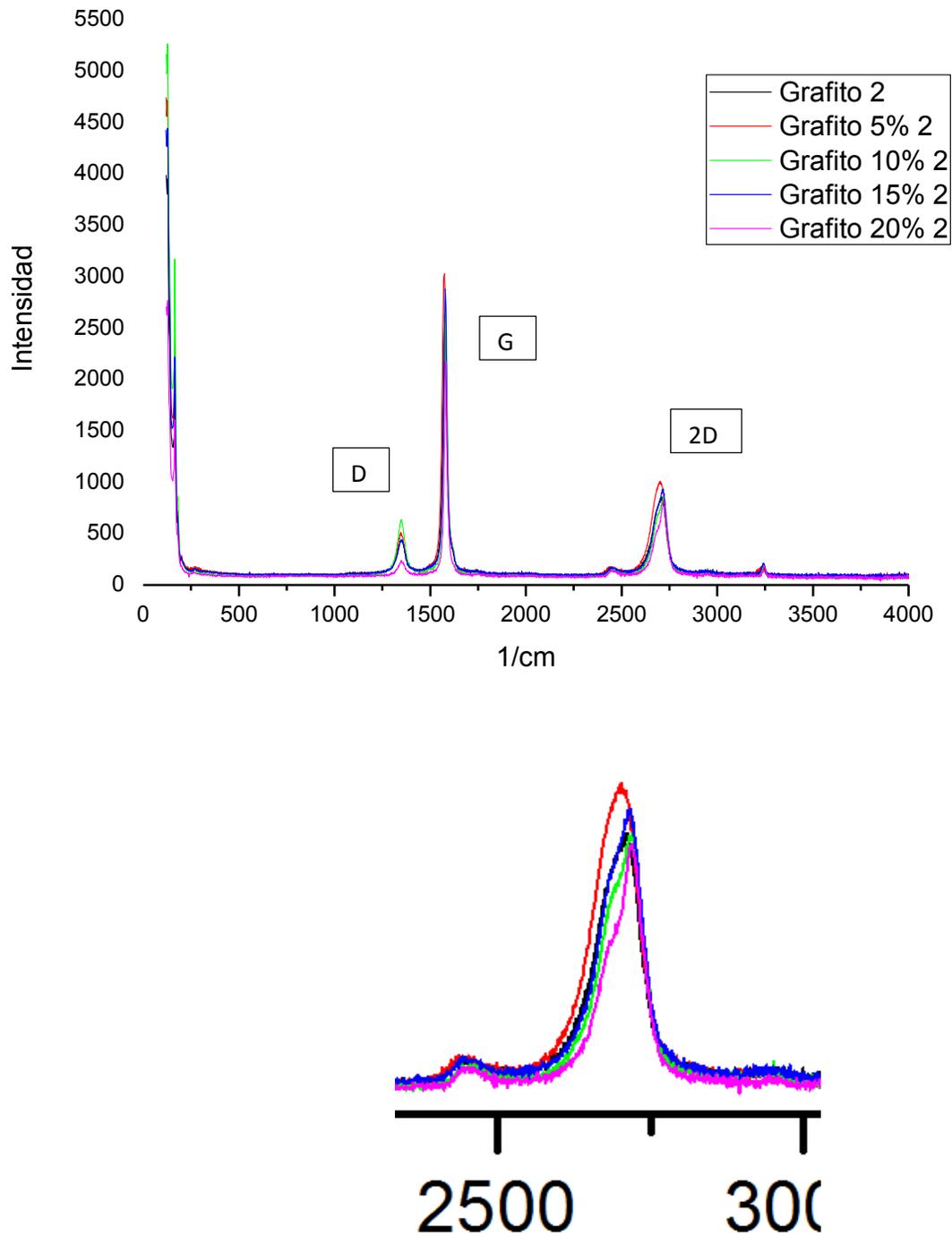


Figura 3.24 Espectroscopia Raman para muestras de grafito tratadas durante 14 días donde se varía la concentración de HASE.

4. CONCLUSIONES

- ✓ El objetivo general se cumplió, porque se comprobó la homogeneidad del nanocompuesto formado con PP y cargas, debido al empleo de ultrasonido en el tratamiento de grafito y en el procesamiento a través del extrusor monohusillo.
- ✓ A un tiempo de 14 días y con una concentración de 5% de HASE se obtiene la óptima exfoliación de las láminas de grafito. En la espectroscopia Raman se observa grafeno multicapa.
- ✓ La muestra que obtuvo las propiedades con valores más altos se obtuvo procesando con una doble extrusión polipropileno, 3 phr de grafito tratado durante 14 días con una concentración del 5% de HASE, 2 phr de PP-MAH, 2 phr de arcilla modificada con l-lisina y 1 phr de nanotubos de carbono. La mejora en las propiedades se debe al tratamiento del grafito.
- ✓ Procesar el grafito con trazas de agua en PP, mejora la propiedad de impacto; sin embargo, no hay una correcta dispersión, esto se observa en SEM, y también en la baja tenacidad.
- ✓ Con el proceso de doble extrusión se obtienen propiedades mecánicas mejores que con el extrusor monohusillo y el cabezal ultrasónico.
- ✓ El uso de altas concentraciones de HASE no mejora la dispersión del grafito, ni mejora las propiedades mecánicas y térmicas ya compatibilizado. Donde se observan los mejores resultados es en la muestra DE-14 con 5 % de HASE.
- ✓ En las micrografías se observa algunas láminas exfoliadas de grafeno a partir del grafito tratado 14 días con 5% de HASE. Se observa un desprendimiento en las capas de grafito debido al ultrasonido, el cual vence las fuerzas de Van der Waals y el HASE evita la coalescencia entre las capas; obteniendo grafeno-nanografito-grafito.
- ✓ En los difractogramas de rayos x se observa una variación nula de la distancia interplanar lo cual implica que las muestras analizadas no son totalmente grafeno, para comprobar la existencia de grafeno y nanografito se necesitó de las micrografías en SEM y la espectroscopia Raman; donde se observa que el grafito con 5 % de HASE tratado durante 14 días presenta trazas de grafeno.

- ✓ En la espectroscopia Raman se observa que a una concentración de 5 % de HASE el pico 2D el cual muestra la presencia de grafeno, se observa más intenso, simétrico y orientado a la izquierda, lo cual implica la disminución de las capas de grafito obteniendo grafeno.
- ✓ En las pruebas reológicas se observa una mayor estructuración para las muestras procesadas por doble extrusión y con grafito a una concentración de 5 % de HASE tratado durante 14 días.

TRABAJO FUTURO

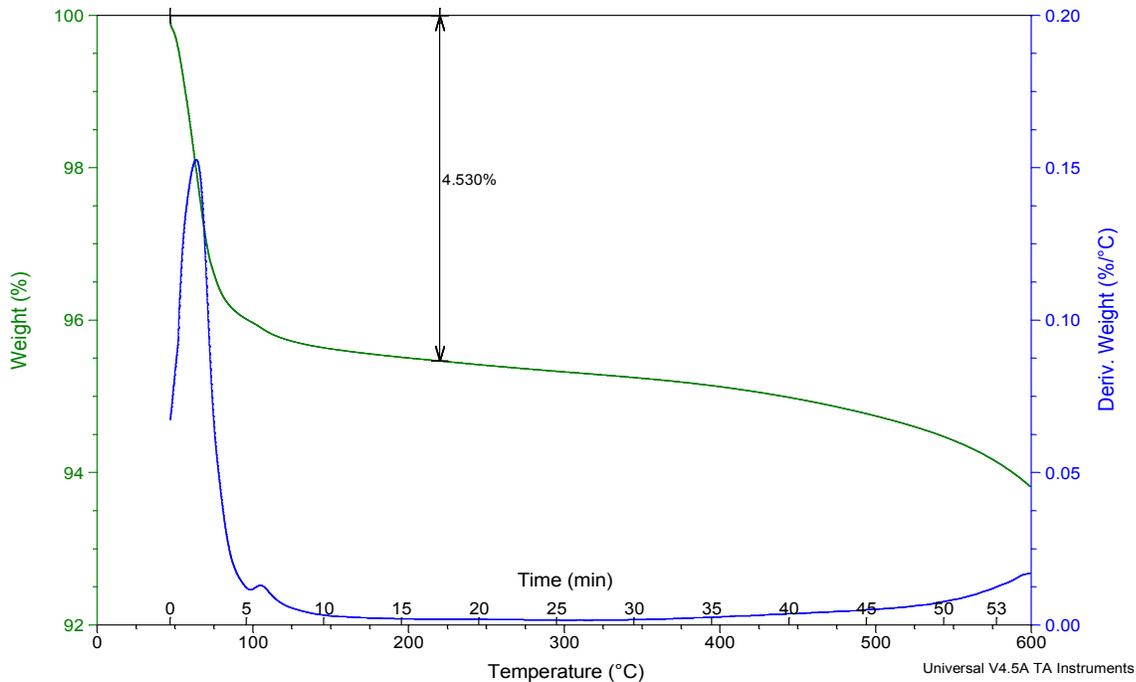
- ✓ Estudiar el efecto que tiene el grafito tratado ultrasónicamente con diferente matriz polimérica.
- ✓ Estudiar el impacto de la dispersión de nanopartículas en la conductividad eléctrica y constante dieléctrica.
- ✓ Estudiar el efecto del ultrasonido en el HASE.
- ✓ Observar el comportamiento del pico G en espectroscopia Raman.
- ✓ Realizar microscopia electrónica de transmisión en las muestras tratadas de grafito y comparar con Raman.

✓ ANEXO

Sample: Arcilla TGA 10 N2 22ENE15
Size: 14.7160 mg

TGA

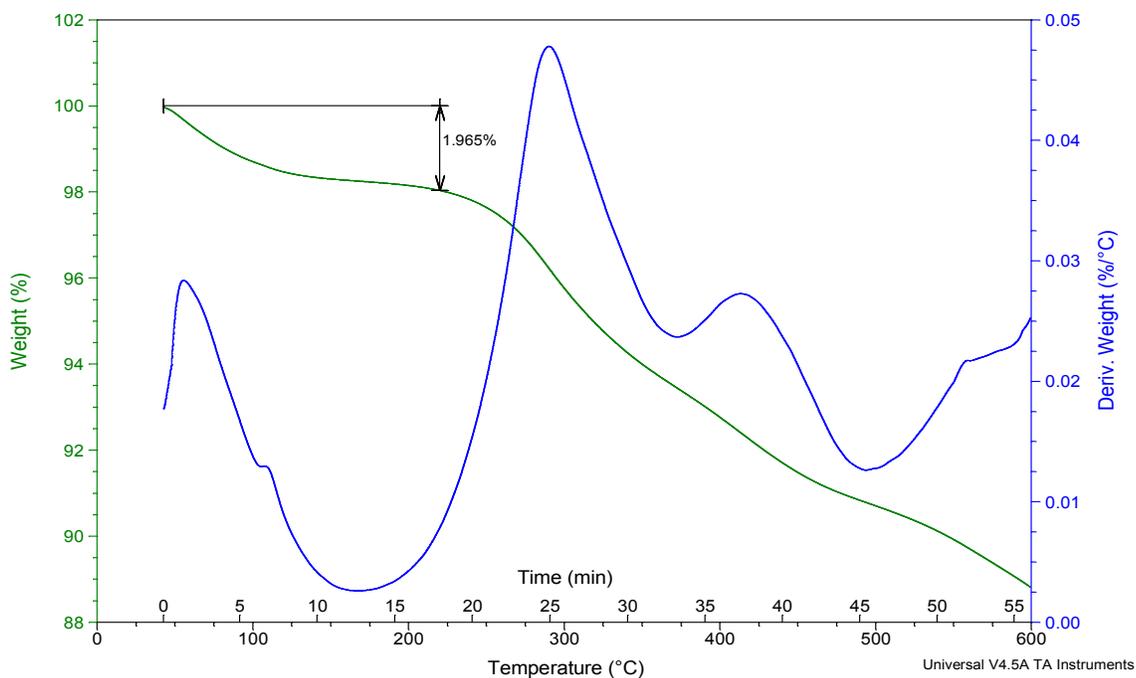
File: C:\...\TGA\Arcilla TGA 10 N2 22ENE15.001
Operator: D.Cabrero
Run Date: 22-Jan-2015 15:26
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Arcilla modif TGA 10 N2 22ENE15
Size: 13.3550 mg

TGA

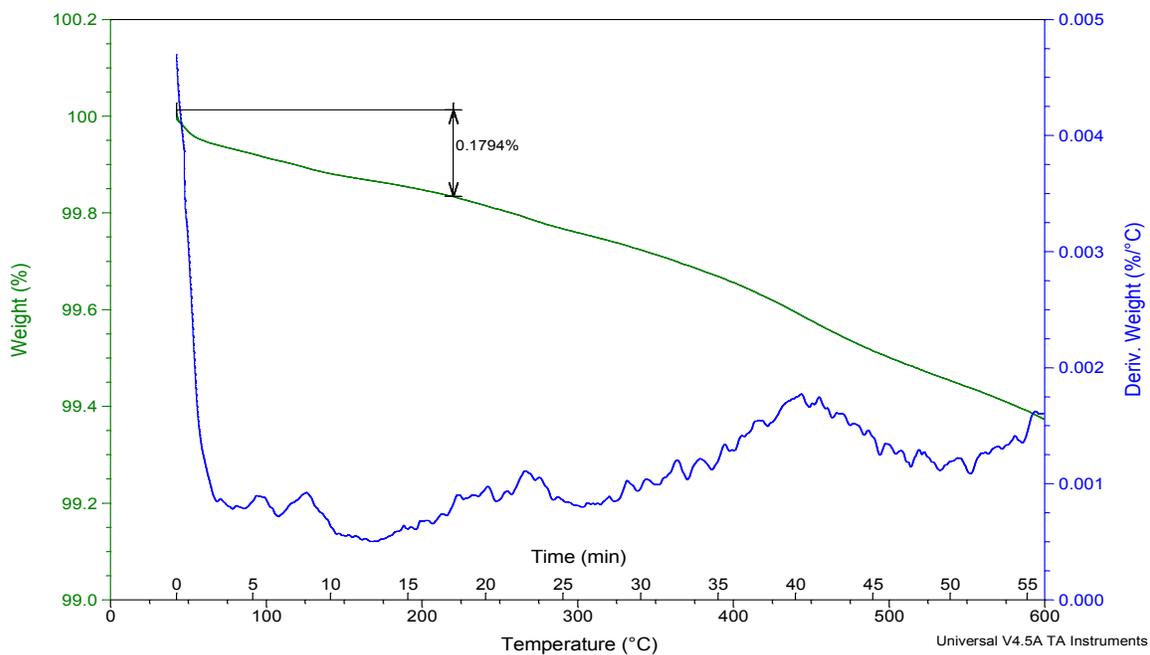
File: ...Arcilla modif TGA 10 N2 22ENE15.001
Operator: D.Cabrero
Run Date: 22-Jan-2015 17:32
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Grafito TGA 10 N2 22ENE15
 Size: 10.1680 mg

TGA

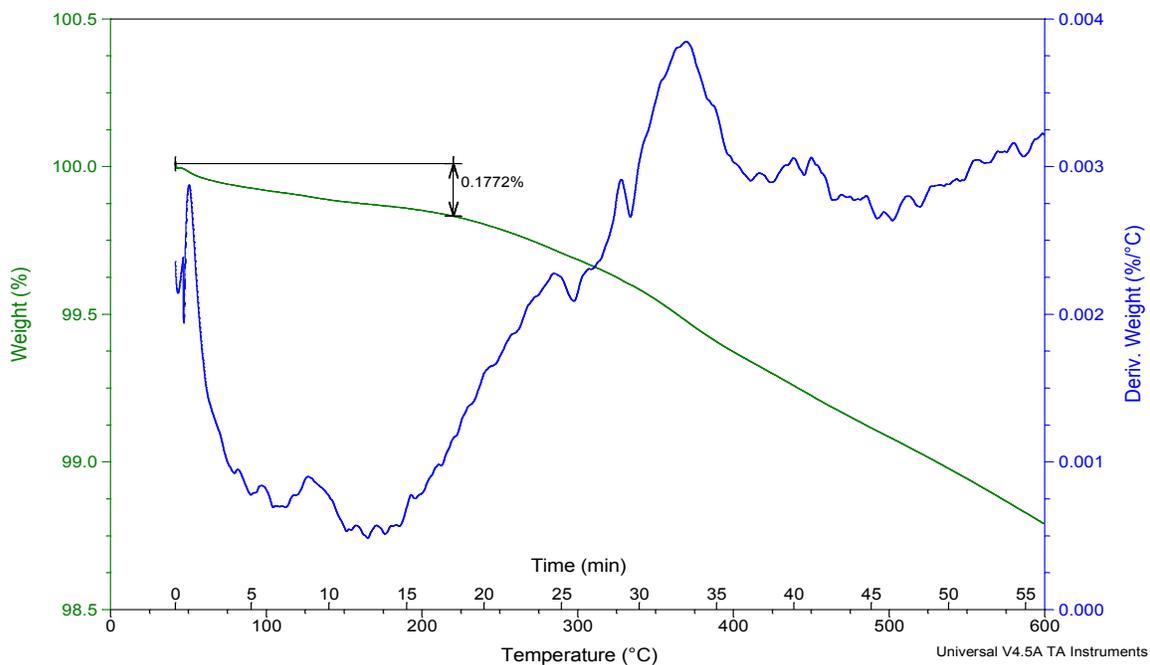
File: C:\...TGA\Grafito TGA 10 N2 22ENE15.001
 Operator: D.Cabrero
 Run Date: 22-Jan-2015 16:28
 Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Grafito 5%HASE TGA 10 N2 25FEB15
 Size: 10.2690 mg

TGA

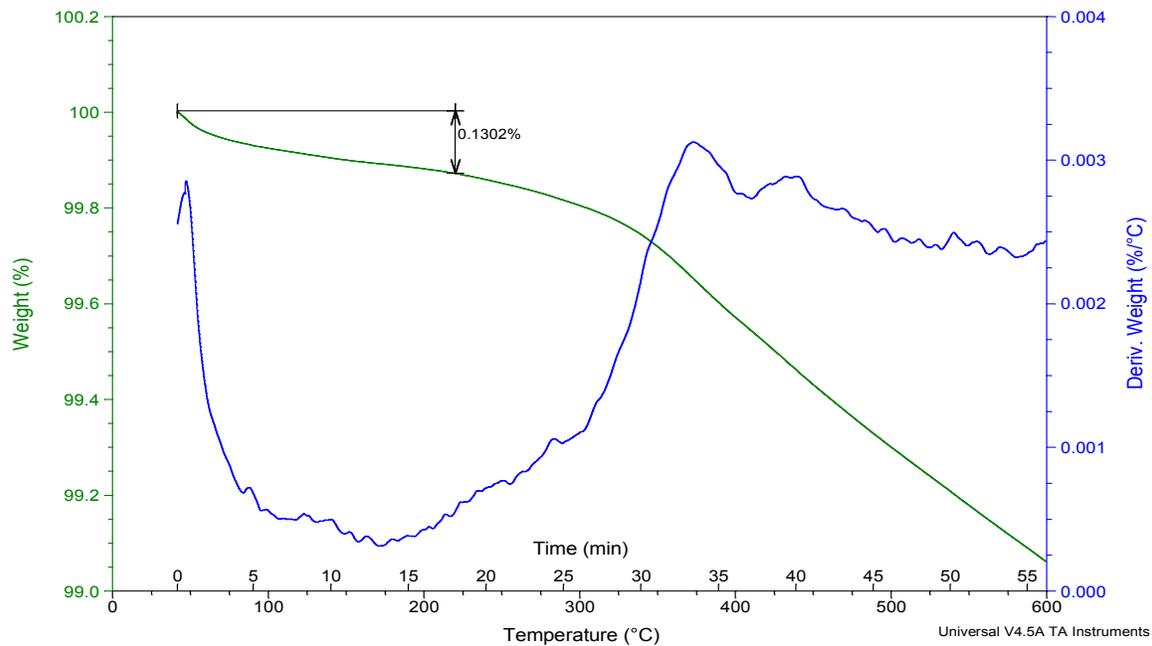
File: ...Grafito 5%HASE TGA 10 N2 25FEB15.002
 Operator: D.Cabrero
 Run Date: 26-Feb-2015 17:28
 Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Grafito10%HASE TGA 10 N2 25FEB15
Size: 22.0170 mg

TGA

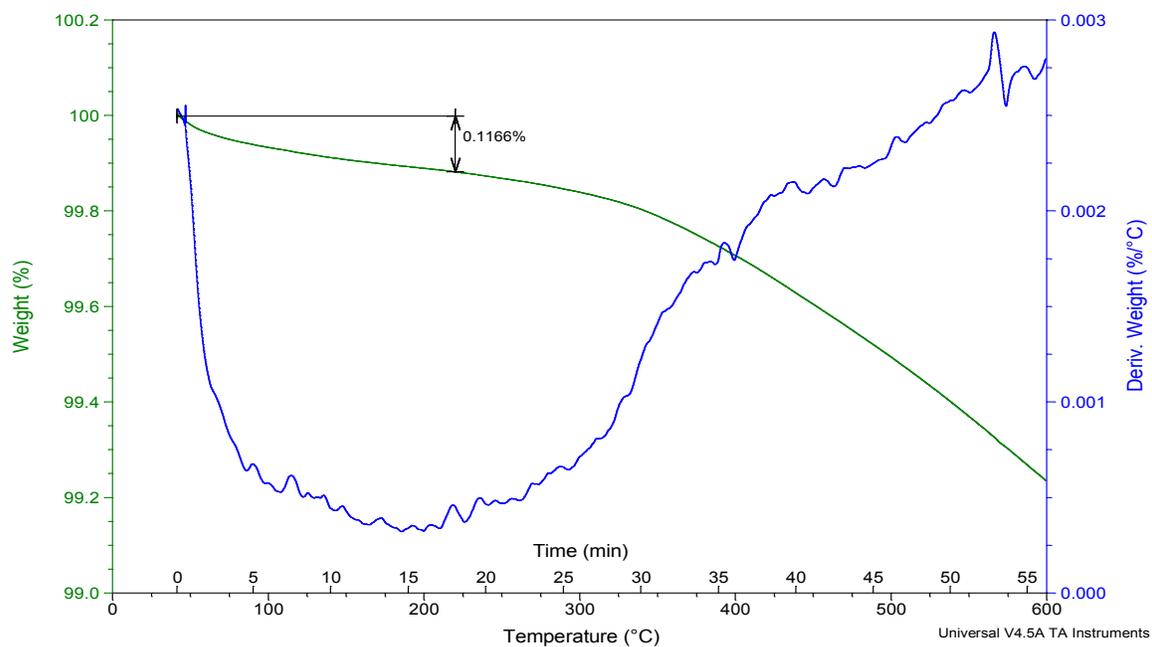
File: ...Grafito10%HASE TGA 10 N2 25FEB15.001
Operator: D.Cabrero
Run Date: 26-Feb-2015 18:31
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Grafito15%HASE TGA 10 N2 25FEB15
Size: 17.4140 mg

TGA

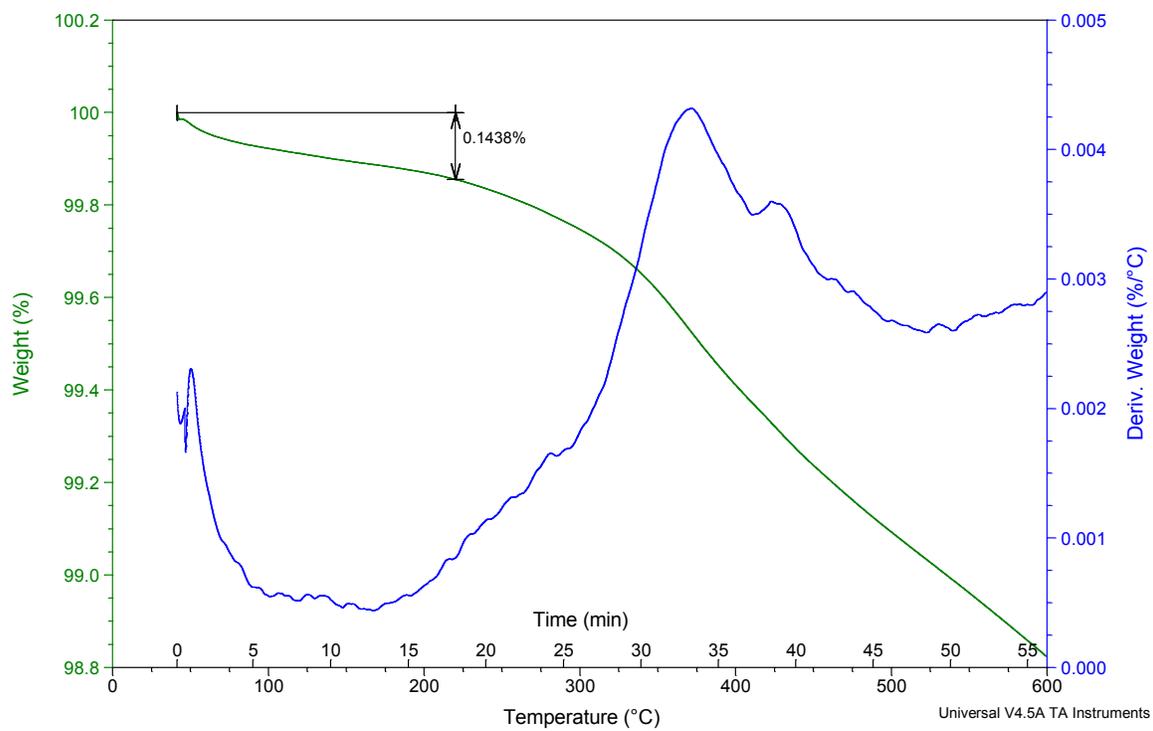
File: ...Grafito15%HASE TGA 10 N2 25FEB15.001
Operator: D.Cabrero
Run Date: 26-Feb-2015 19:34
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Sample: Grafito 20%HASE TGA 10 N2 25FEB1
Size: 16.9600 mg

TGA

File: Grafito 20%HASE TGA 10 N2 25FEB15.001
Operator: D.Cabrero
Run Date: 26-Feb-2015 20:37
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



BIBLIOGRAFÍA

1. Yury Gogotsi and Volker Presser “Carbon nanomaterials” 2da. Ed. 2014.
2. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj “Graphene: The new two-dimensional nanomaterial” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7752-7777.
3. J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin and M. Ye “Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets” Wiley 2009, 5, no. 1, 82-85.
4. C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. Klupp Taylor, J. Röhl and W. Peukert “Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination” *Carbon* 48, 2010, 3196-3204.
5. O. Y. Posudievsky, O. A. Kozarenko, O. A. Khazieieva, V. G. Koshechko and V. D. Pokhodenko “Ultrasound-free preparation of graphene oxide from mechanochemically oxidized graphite” *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1, 6658.
6. K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj and C. N. R. Rao “A study of graphenes prepared by different methods: characterization properties and solubilization” *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 1517-1523
7. Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukata De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun’Ko, Robbie Goodhue, John Hutchinson, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari and Jonathan N. Coleman “High-yield production of grapheme by liquid-phase exfoliation of graphite” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, 2008, 563-568.
8. H. Yang, Y. Hernandez, A. Schlierf, A. Felten, A. Eckmann, S. Johal, P. Louette, J.-J. Pireaux, X. Feng, K Müellen, V. Palermo and C. Casiraghi “ A simple method for grapheme production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt” *Carbon* 53, 2013, 357-365.
9. M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg and J. N. Coleman “Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions” *Journal American Chemical Society* 2009, 131, 3611-3620.
10. A. A. Green and M. C. Hersam “Solution phase production of grapheme with controlled thickness via density differentiation” *Nano Letters*, 2009, vol. 9, No. 12, 4031-4036.
11. Malcolm P. Stevens “Polymer Chemistry: An Introduction”, Oxford University New York 1999.

12. D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, *Polymer* 42, 5549-5557 (2001).
13. A. I. Isayev and Chang Kook Hong, "Novel ultrasonic process for In-situ copolymer formation and compatibilization of immiscible polymers" *Polymer Engineering and Science*, 43(1), 91-101(2003).
14. Hyungsu Kim, Jae Wook Lee, "Effect of ultrasonic wave on the degradation of polypropylene melt and morphology of its blend with polystyrene" *Polymer*, 43, 2585-2589 (2002).
15. Yingzi Chen, Huilin Li, "Mechanism for effect of ultrasound on polymer melt in extrusion" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 1226-1233 (2007).
16. Karen I. and Richard A. Vaia, "Polymer Nanocomposites" *MRS BULLETIN*, Volume 32, 2007
17. Norio Kitadai, Tadashi Yokoyama, Satoru Nakashima, "In situ ATR_IR investigation of l-lysine adsorption on montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 395-401 (2009).
18. García Garibay, Quintero Ramírez, López Munguía, "Biotecnología Alimentaria" 2004, Ed. Limusa, México.
19. N. Kitadai, T. Yokoyama, S. Nakashima, "In situ ATR_IR investigation of L-lysine adsorption on montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science* 338 (2009) 395-401.
20. H. Tan, K. C. Tam, V. Tirtaatmadja, R. D. Jenkins and D. R. Bassett "Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solution" *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics* 92, 2000, 167-185.
21. W. P. Seng, K. C. Tam and R. D. Jenkins "Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 154, 1999, 365-382.
22. V. Tirtaatmadja "Effects of temperature on the flow dynamics of a model HASE associative polymer in nonionic surfactant solutions" *American Chemical Society* 1999, 15, 7537-7545.
23. V.M. Samoilov, E.A. Danilov, A.V. Nikolaeva, G.a. Yerpuleva, N.N. Trofimova, S.S. Abramchuk, K.V. Ponkratov, "Formation of grapheme aqueous suspensions using fluorinated surfactant-assisted ultrasonication of pristine graphite" *Carbon* 84 (2015) 38-46.
24. W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, "Preparation of grapheme by the rapid and mild thermal reduction of grapheme oxide induced by microwaves" *Carbon* 48 (2010) 1146-1152.
25. O. Y. Posudievsky, O. A. Kozarenko, O. A. Khazieieva. V. G. Koshechko and V. D. Pokhodenko, "Ultrasound-free preparation of grapheme oxide

- from mechanochemically oxidized graphite” Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 6658.
26. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science 2004, 306, 666.
27. H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng and G. Lan “vibrational properties of graphene and graphene layers” Journal Raman Spectroscopy, 2009, 40, 1791-1796.
28. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim “Raman Spectrum of Graphene and Graphene layers” Physical Review Letters 97, 187401, 2006.