



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Comparativa de propiedades de probetas de resina epoxi modificadas con grafeno y liquido iónico y probetas sin modificar mediante ensayos experimentales

Autor: Carlos Martínez Navarro
Director: Isidoro Martínez Mateo
Codirector: María Dolores Avilés González

Cartagena, 17 de Septiembre de 2017

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS
INDUSTRIALES



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, mediante el proyecto 19877/GERM/15.

f SéNeCa (+)

Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha obtenido un nuevo nanocomposite, que es la resina epoxi modificada con dispersiones de líquido iónico y grafeno.

Además, se ha caracterizado el nuevo nanomaterial en su forma microestructural y se han caracterizado distintas propiedades, como las tribológicas, mecánicas, térmicas o dinámico-mecánicas.

Por otra parte, se han comparado las características del nanomaterial anterior con la de otros nanomateriales estudiados en el Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT con el fin de observar los distintos comportamientos en función del contenido de nanocomposites en la matriz epoxi.

ABSTRACT

In the present work, it has been obtained a new nanocomposite, which is the epoxy resin modified with dispersions of ionic liquid and graphene.

Furthermore, the new nanomaterial has been characterized in its microstructural form. Moreover, it has also been studied its properties, such as tribological, mechanical, thermal or dynamic-mechanical ones.

On the other hand, the characteristics of the previous nanomaterial have been compared with that of other nanomaterials studied in the Sciences of Materials and Metallurgical Engineering Department of the UPCT in order to observe the different behaviours as a function of the content of nanocomposites within the epoxy matrix.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Polímeros.....	8
1.2 Resina epoxi.....	9
1.3 Líquidos iónicos	13
1.3.1 Estructura molecular de los líquidos iónicos.....	18
1.3.2 Materiales autorreparables.....	20
1.4 Grafeno.....	21
1.4.1 Propiedades del grafeno	26
1.4.2 Síntesis del grafeno	26
1.4.3 Aplicaciones del grafeno	31
2. ANTECEDENTES	33
3. OBJETIVOS	35
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
4.1 Materiales.....	36
4.1.1 Líquido iónico (L108)	36
4.1.2 Grafeno.....	36
4.1.3 Resina epoxi	36
4.2 Equipos	37
4.2.1 Espectrofotómetro infrarrojo.....	37
4.2.2 Durómetro	38
4.2.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	38
4.2.4 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	39
4.2.5 Microscopio óptico.....	40
4.2.6 Microperfilómetro.....	40
4.2.7 Ensayo de tracción.....	41
4.2.8 DSC.....	43
4.2.9 TGA	45
4.2.10 Ensayos dinámico-mecánicos.....	47
4.2.11 Ensayos de multirrayado	48
4.2.12 Ángulo de contacto	49
4.2.13 Dispersador	50

4.2.14	Ultrasonidos	50
4.2.15	Rugosímetro	51
4.2.16	Agitador de aspas	51
4.3	Procedimiento experimental.....	51
5.	RESULTADOS.....	52
5.1	Antecedentes	52
5.2.	Estudio de curado.....	52
5.3.	TEM.....	56
5.4.	Ensayo de tracción	58
5.5.	Estudio de la superficie de fractura.....	61
5.6.	Rugosidad	62
5.7.	Ángulo de contacto	63
5.8.	Dureza	66
5.9.	DSC	66
5.10.	TGA	67
5.11.	Ensayo de Scratch.....	69
5.12.	Estudio de la huella de rayado.....	72
5.13.	Perfilometría.....	73
5.14.	DMA.....	74
5.15.	Estudio de la superficie de fractura tras criogenización.....	77
6.	CONCLUSIONES	80
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Estructura grupo epoxi.....	9
Figura 2-Mecanismo básico de curado de la resina epoxi. Figura 23 [94]	13
Figura 3- Estructura del líquido iónico	19
Figura 4- Aniones de los líquidos iónicos	19
Figura 5- Cationes de los líquidos iónicos	20
Figura 6- Microcápsulas y fibras huecas en materiales autorreparables.....	21
Figura 7- Estructura Lewis del Carbono.....	22
Figura 8- Orbitales de los átomos	23
Figura 9- Formas de hibridación del Carbono	23
Figura 10- Estructura de capas del grafeno.....	24
Figura 11- Diamante	24
Figura 12- Nanotubos de Carbono	25
Figura 13- Óxido de grafeno.....	27
Figura 14- Fabricación de grafeno por exfoliación mecánica.....	28
Figura 15- Fabricación de grafeno por unión anódica	28

Figura 16- Fabricación de grafeno por exfoliación.....	29
Figura 17- Fabricación de grafeno por exfoliación en fase líquida	29
Figura 18- Fabricación de grafeno por crecimiento en sustrato	30
Figura 19- Fabricación de grafeno por deposición química en fase vapor	31
Figura 20- Representación gráfica de los procesos de fabricación de grafeno.....	31
Figura 21- Placa solar fabricada con grafeno	32
Figura 22- Estructura química de DCi [92].....	33
Figura 23- Micrografía de la superficie de ruptura de resina con líquido iónico prótico [92]	34
Figura 24- Estructura química del líquido iónico utilizado	36
Figura 25- Estructura química del prepolímero utilizado.....	37
Figura 26- Durómetro TH210 y Leco M-400-T1 (derecha)	38
Figura 27- Microscopio electrónico de barrido (SEM)	39
Figura 28- Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	40
Figura 29- Microscopio óptico.....	40
Figura 30- Microperfilómetro.....	41
Figura 31- Máquina de tracción	42
Figura 32- Representación de las probetas empleadas en ensayos de tracción	43
Figura 33- Representación de la entalpía residual de curado	44
Figura 34- Máquina de DSC.....	45
Figura 35- Representación del termograma de TGA.....	46
Figura 36- Termobalanza.....	46
Figura 37- Ensayo de viga empotrada	47
Figura 38- Máquina de DMA	48
Figura 39- Identador Rockwell y máquina de multirrayado.....	49
Figura 40- Máquina de medida de ángulo de contacto y representación del ángulo de contacto	50
Figura 41- Dispersador	50
Figura 42- Dispersiones de grafeno en LI	51
Figura 43- Representación del estudio de curado a los 20 minutos de los tres tipos de resinas	53
Figura 44- Representación del estudio de curado a los 40 minutos de los tres tipos de resinas	54
Figura 45- Representación del estudio de curado a los 60 minutos de los tres tipos de resinas	54
Figura 46- Representación de la espectrofotometría IR a 20, 40 y 60 minutos de RE+9%(L108+0,1%G), grupos amina.....	55
Figura 47- Representación de la espectrofotometría a 20, 40 y 60 minutos de RE+9%(L108+0,1%G), grupos epoxi.....	56
Figura 48- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)	57
Figura 49- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)	57
Figura 50- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)	58
Figura 51- Representación del comportamiento de las probetas en ensayo de tracción	58
Figura 52- Probetas RE empleadas en ensayos de tracción.....	60
Figura 53- Probetas RE +9%(L108 + 0,1%G) empleadas en ensayos de tracción.....	60
Figura 54- Superficie de fractura RE.....	61
Figura 55- Superficie de fractura RE+9%(L108+0,1%G)	62
Figura 56- Detalle de superficie de fractura RE+9%(L108+0,1%G)	62
Figura 57- Medida de ángulo de contacto RE inicial.....	63
Figura 58- Medida de ángulo de contacto RE final	64
Figura 59- Medida de ángulo de contacto RE+9%(L108+0,1%G) inicial.....	64
Figura 60- Medida de ángulo de contacto RE+9%(L108+0,1%G) final	65
Figura 61- Medida de ángulo de contacto RE+9%L108 inicial	65

Figura 62- Medida de ángulo de contacto RE+9%L108 final.....	66
Figura 63- Representación del flujo de calor de DSC para RE, RE+9%L108 Y RE+9%(L108+0,1%G)	67
Figura 64- Termograma de RE.....	68
Figura 65- Termograma de RE+9%(L108+0,1%G)	68
Figura 66- Comparativa TGA	69
Figura 67- Representación gráfica de la profundidad de rayado en los tres materiales	70
Figura 68- Representación gráfica de la profundidad residual en los tres materiales.....	70
Figura 69- Representación gráfica del porcentaje de recuperación en los tres materiales.....	71
Figura 70- Representación gráfica del COF en los tres materiales.....	71
Figura 71- Huella de rayado RE	72
Figura 72- Huella de rayado RE+9%(L108+0,1%G).....	72
Figura 73- Huella de rayado RE+9%L108.....	72
Figura 74- Representación gráfica de la huella del identador de multirrayado para los tres tipos de resina.....	73
Figura 75- Visualización de la sección transversal.....	73
Figura 76- Representación del módulo de almacenamiento para los tres tipos de resina en función de la temperatura	75
Figura 77- Representación del módulo de pérdidas para los tres tipos de resina en función de la temperatura	76
Figura 78- Representación de $\tan\delta$ para los tres tipos de resina en función de la temperatura	77
Figura 79- Detalle del punto de análisis de RE	77
Figura 80- Análisis elemental RE	78
Figura 81- Detalle del punto de análisis RE+9%(L108+0,1%G).....	78
Figura 82- Análisis elemental RE+9%(L108+0,1%G).....	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1- Condiciones ensayo multirrayado	48
Tabla 2- Resultados de entalpía residual de curado	52
Tabla 3- Resultados ensayo de tracción	59
Tabla 4- Resultados ensayos de tracción RE+9%L108.....	59
Tabla 5- Resultados de rugosidad	63
Tabla 6- Ángulo de contacto inicial RE	63
Tabla 7- Ángulo de contacto final RE.....	63
Tabla 8- Ángulo de contacto inicial RE+9%(L108+0,1%G).....	64
Tabla 9- Ángulo de contacto final RE+9%(L108+0,1%G)	64
Tabla 10- Ángulo de contacto inicial RE+9%L108.....	65
Tabla 11- Ángulo de contacto final RE+9%L108.....	65
Tabla 12- Resultados de dureza	66
Tabla 13- Resultados de temperatura de transición vítrea.....	67
Tabla 14- Resultados de temperatura de degradación	69
Tabla 15- Resultados de ensayo de Scratch	72
Tabla 16- Resultados de daño superficial.....	74
Tabla 17- Resultados de ensayo DMA.....	74

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Polímeros

Los materiales poliméricos son relativamente recientes en comparación con otros materiales, como los metales. Aun así, esta ciencia está considerablemente avanzada, habiendo conseguido importantes logros en la síntesis de nuevos materiales, descripción de la cinética de reacción, propiedades mecánicas y térmicas, etc.

Sin embargo, aún son muchos los retos que se plantean para este grupo de materiales, como, por ejemplo, obtener programas que propicien un método de simulación para predecir la estructura final de los polímeros y sus propiedades, entre otros.

Los polímeros se definen como macromoléculas (generalmente orgánicas) de elevada masa molecular, las cuales están formadas por la unión (mediante enlaces covalentes) de una o más unidades simples llamadas monómeros. Estos polímeros forman largas cadenas que se pueden unir entre sí por distintos tipos de fuerzas, como por ejemplo de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas [2].

De forma coloquial, los polímeros asemejan su estructura a la de un hilo con muchas monedas perforadas por el centro. El resultado final de dicha unión es una cadena de monedas, donde cada moneda sería un monómero y la cadena completa con las monedas sería el polímero [1].

Entre sus propiedades, las más importantes son [28]:

- Baja densidad.
- Baja temperatura de procesado.
- Bajo coste de producción.
- Moldeable.
- Afinidad con aditivos.
- Baja conductividad eléctrica.

Hoy en día, la importancia de la utilización de estos materiales está en constante crecimiento. Esto es debido en gran medida a que se han mejorado los procesos de fabricación y se han encontrado nuevas aplicaciones para ellos. Además, modificándolos mediante el uso de aditivos, se ha conseguido que éstos se adecuen más satisfactoriamente a ciertas aplicaciones e incluso podrían reemplazar a otros materiales tradicionales, como son metales o cerámicos [29].

Sin embargo, las principales limitaciones que poseen son las siguientes:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Baja resistencia al desgaste y abrasión.

- Degradación por el efecto de la radiación ultravioleta.
- Su fabricación produce muchos residuos.
- Pueden emitir gases tóxicos.

La clasificación más extendida sería según su comportamiento frente a la temperatura. Los polímeros se clasifican en [2]:

- Termoplásticos: son polímeros de alto peso molecular. Cuando se calientan, pasan al estado líquido y se vuelven a endurecer al enfriarlos. Aun así, este proceso no es reversible, ya que sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, y se ven disminuidas generalmente si se repite este proceso varias veces. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamiento. Algunos ejemplos serían: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC).
- Termoestables: al contrario que los anteriores, estos polímeros se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo. Además, alcanzan, cuando se someten a procesos de curado, un alto grado de entrecruzamiento molecular, formando materiales rígidos. Al calentarlos, se descomponen químicamente, en vez de fluir, lo que hace que el tratamiento térmico sea irreversible.
- Elastómeros: son polímeros que poseen una gran elasticidad. Se suelen usar para neumáticos, cintas transportadoras, etc.

En cuanto al interés en las aplicaciones industriales, los polímeros termoestables son los más adecuados, ya que sus propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y al impacto), resistencia a los disolventes y a las temperaturas son más altas que las de los polímeros termoplásticos.

Sin embargo, es necesario aplicarles un proceso de curado para su preparación, que a menudo suele ser prolongado en el tiempo. Además, otros factores como su alta fragilidad junto con su baja resistencia al desgaste limitan su utilización.

1.2 Resina epoxi

Este tipo de resina se encuentra entre los polímeros que más se utilizan [30].

Fue sintetizada por primera vez en 1909 por Prileschajew [31]. Se define como un tipo de polímero termoestable con bajo peso molecular que contiene grupos epoxi, como su propio nombre indica (figura 1).

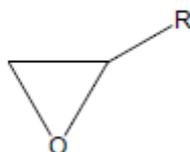


Figura 1-Estructura grupo epoxi

Las características fundamentales de esta resina son las siguientes [4]:

- Humectación y adherencia óptima.
- Buen aislamiento eléctrico.
- Buena resistencia mecánica.
- Resistencia a la humedad, corrosión y altas temperaturas.
- Excelente resistencia química.
- Poca contracción al curar.
- Nula volatilidad.
- No da lugar a productos intermedios durante el curado.

Debido a estas características, las resinas epoxi se utilizan en la actualidad para numerosas aplicaciones por encima de las resinas de poliéster, fenólicas o melamínicas [32]. Algunas de las aplicaciones son las siguientes [4]:

- Adhesivos por su resistencia a agentes químicos, calor y humedad.
- Pinturas, ya que mejora su adherencia y comportamiento frente a la corrosión.
- Argamasa.
- En los materiales compuestos se refuerza con fibras, comúnmente de vidrio o de carbono.
- Sistemas eléctricos y electrónicos por su capacidad aislante (protección ante cortos, encapsulado de circuitos integrados, transistores, etc.).

Las resinas epoxi están constituidas comúnmente por dos componentes que se mezclan previamente antes de ser usados. Al mezclarse, reaccionan, causando la solidificación de la resina, que es lo que se conoce comúnmente como curado.

Es decir, las resinas por sí mismas no presentan ninguna propiedad técnica útil hasta que son endurecidas efectivamente mediante reacciones químicas de doble enlace. Esto conlleva que su estructura química ha de ser transformada en una red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas las direcciones [5].

Además, este polímero termoestable admite una gran variedad de endurecedores, lo cual es determinante para las propiedades finales de la resina [33], siendo los más utilizados las aminas por su gran reactividad.

Aun así, estas propiedades no solo dependen del endurecedor empleado. La estructura química de los grupos epoxi también decidirá en gran medida sus propiedades finales:

Por ejemplo, si este grupo consiste en una cadena alifática corta (diglicil o hexadienol), la resina tendrá una baja viscosidad antes de curar, mientras que un anillo de grupos epoxi

(digliciléter de bisfenol DGEBA o DGEBF) le dotará de buena resistencia térmica y una alta temperatura de transición vítrea (T_g), siendo esta última resina la más utilizada en aplicaciones industriales [34].

Esto es debido a que el digliciléter de bisfenol A (DGEBA) modifica sus propiedades en función del número de moléculas repetidas, de manera que, a menor número de unidades repetidas, menor peso molecular y menor viscosidad [35].

Entrando en detalle, como ya se ha comentado anteriormente, para formar los sólidos termoestables, las resinas deben curarse con agentes catalíticos, produciendo el entrecruzado en los sitios ocupados por los grupos epoxi e hidroxílico. Esto produce productos de condensación de aminas, anhídridos y aldehídos.

En este proceso intervienen dos agentes: el prepolímero en estado líquido y un agente de curado. Dicha reacción es irreversible y su cinética dependerá de la estructura molecular de los agentes que intervienen.

Sin embargo, debido a este alto nivel de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, las resinas epoxi son frágiles y rígidas. Esto provoca que posean una pobre resistencia a la propagación de grietas y la limitación de su uso para ciertas aplicaciones de tipo estructural. Por esta razón, se han realizado investigaciones para lograr la modificación de las propiedades de las resinas epoxi utilizando aditivos que mejoren sus prestaciones [36].

Además, por sí solas sus propiedades autolubricantes (elevados coeficientes de fricción y desgaste) son deficientes, por lo que se hace imprescindible su modificación mediante la inclusión de lubricantes o nanofases como el grafeno o líquidos iónicos.

Los endurecedores pueden clasificarse en dos grandes grupos en función del desempeño que tengan en la reacción: catalíticos y polifuncionales [5].

- Los catalíticos actúan como iniciadores de la polimerización de las resinas.
- Los polifuncionales actúan como endurecedores, dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina a través de ellos mismos. Se caracterizan por la presencia de hidrocarburos activos.

La siguiente clasificación, aunque relacionada con la anterior, sería según su estructura química: agentes de curado de tipo amina, básicos, anhídridos y catalíticos [36], siendo los primeros de la lista los más comúnmente utilizados.

- Las aminas como agente de curado reaccionan con la resina por adición nucleofílica [36].
- Los de tipo básico se clasifican a su vez en imidazoles y aminas terciarias. El objetivo común de ambos es acelerar la reacción de curado, aunque también pueden actuar como agentes de curado en sí en el caso de los imidazoles. Las aminas terciarias, en cambio, solo actúan como precursoras de la reacción en presencia de otros agentes de curado, como los que vienen a continuación.
- Los agentes de curado de tipo anhídrido se utilizan junto con un catalizador de tipo amina de los anteriores que acelere el proceso de la reacción. Los más frecuentemente utilizados son el anhídrido ftálico (PA), el 3,4,5,6- tetrahidroftálico (3,4,5,6-THPA) o el anhídrido hexahidroftálico (HHPA).
- Los agentes de curado de tipo catalítico solo intervienen en la reacción bajo estimulación, como por ejemplo calor o la radiación ultravioleta (luz). Estos tipos de agentes de curado pueden clasificarse en sales de bencilsulfonio, bencilpiridinio, bencilamonio y fosfonio.

Otra clasificación atiende a su temperatura de trabajo:

- Agentes de curado en frío.
- Agentes de curado en caliente.

Los primeros actúan a temperaturas estándar, incluso en atmósferas húmedas. Estas condiciones de curado proporcionan bajas temperaturas de transición vítrea para la resina final, elevada flexibilidad, alta resistencia al impacto y a los choques térmicos o eléctricos [37].

Los segundos solo reaccionan cuando la temperatura se eleva alrededor de 120°C, provocando entonces el entrecruzamiento. Este tipo de curado proporciona resinas con mayores valores de temperatura de transición vítrea, resistencia a tracción y térmica que las resinas curadas a temperatura ambiente [38].

Además, según el curado sea a alta temperatura o a temperatura estándar, se establece que:

- El curado con temperatura se realiza, generalmente, con agentes de curado como poliaminas aromáticas, anhídridos, dicianamidas o hidrazidas.
- El curado a temperatura ambiente se realiza mediante agentes de curado como poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas de bajo peso molecular o aminas aromáticas modificadas.

La fase de curado es la fase que decide si la síntesis de la resina va a ser satisfactoria o no, es decir, si la operación de curado ha sido correcta, no deberá quedar grupos exceso de reactivos, como vamos a comprobar posteriormente mediante la espectrofotometría infrarroja [5].

El mecanismo general es básico y mediante la técnica de espectrofotometría antes citada, se pretende observar la desaparición de los grupos amino NH por su reacción con los grupos epoxi del prepolímero DGEBA y la aparición de grupos hidroxilo OH, según se puede observar en la siguiente imagen:

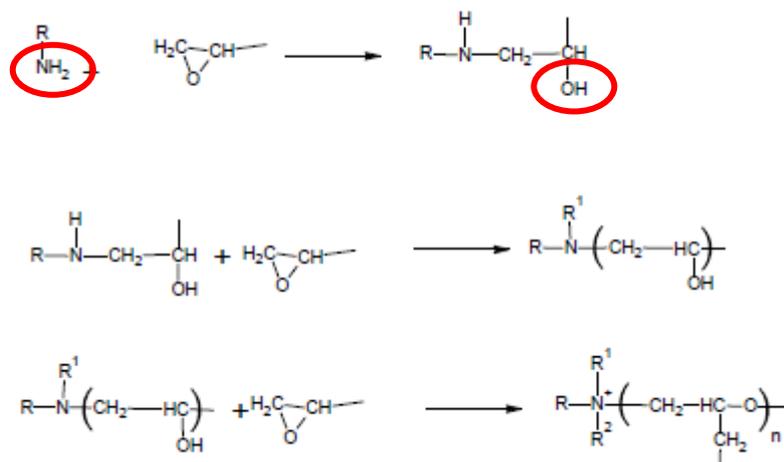


Figura 2-Mecanismo básico de curado de la resina epoxi. Figura 23 [94]

Todas las reacciones con los grupos epoxi son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad de estas reacciones. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la velocidad de reacción, de ahí que sea necesario un estricto control de la misma para evitar la degradación del material [5].

1.3 Líquidos iónicos

El inicio de estos compuestos data de 1914, fecha en la cual se obtuvo el nitrato de etilamonio [39]. Poco a poco fueron adquiriendo importancia en aplicaciones de deposición electrolítica con líquidos iónicos o en aplicaciones de baterías de cabezas nucleares.

Hasta entonces, las baterías basaban su funcionamiento en sales fundidas con alto poder corrosivo, de manera que surgió una necesidad de desarrollar nuevas sales más eficientes y líquidas a temperaturas más bajas. A partir de entonces, se han desarrollado más de 10^{18} combinaciones posibles de aniones con cationes [20].

No sólo es importante la combinación anión/catión, sino la naturaleza del grupo funcional añadido, la posición en la que se haga y la longitud de las cadenas laterales. Todos estos factores influirán en las propiedades finales del líquido iónico. Por tanto, el número de combinaciones posible queda todavía más agrandado.

A raíz de esto, en los últimos años, el número de publicaciones que se registran de forma anual sobre líquidos iónicos ha ascendido notablemente, por lo que ayuda a hacerse una idea de lo innovadores y revolucionarios que son.

Además, son muy respetuosos con el medio ambiente [40], algo que hoy en día se denomina como química verde, ya que son productos y procedimientos químicos que permiten reducir o eliminar la utilización de sustancias peligrosas. Además, la principal propiedad que convierte a los líquidos iónicos en interesantes para numerosas aplicaciones tecnológicas es la posibilidad de ser diseñados a medida, según el uso para el que vayan a ser destinados, como por ejemplo en aplicaciones bajo ciertas condiciones extremas, como pueden ser aplicaciones para la industria aeroespacial [41].

Sin embargo, el coste asociado al desarrollo de estos compuestos sigue siendo elevado y se están realizando esfuerzos científicos que permitan disminuir costes para que éstos consigan un alcance industrial real [42].

Otro hándicap podría ser la falta de datos de sus propiedades físicas [43]. Es necesaria una base de datos que ayude a decidir qué LI utilizar en función de la aplicación concreta. Por otra parte, tampoco se ha determinado si la utilización de este novedoso material será dañino a largo plazo. Por esa razón, se está investigando [44] sus riesgos toxicológicos y su capacidad de reciclaje.

Un líquido iónico (LI) se define como un fluido constituido exclusivamente por iones. Básicamente, son sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua [6]. Lo único que los diferencia de una sal común es que uno de los dos iones presenta una carga deslocalizada que impide la formación de una red cristalina estable [45].

Los que más interesan en las aplicaciones de la industria son aquellos que son hidrolíticamente estables y que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente.

En cuanto a la estructura, la mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. A pesar de que descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, determinar aplicaciones de los líquidos iónicos requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas [6].

Como se ha mencionado, el principal atractivo de los líquidos iónicos son sus excelentes propiedades, entre las que destacan [6]:

- Elevada conductividad eléctrica y térmica.
- Amplio rango de líquidos (desde -100 °C hasta 250 °C).
- Baja presión de vapor.
- Bajo punto de fusión (por debajo de 100 °C).
- Facilidad de diseñar sus propiedades en función de su estructura química.
- Elevada estabilidad química y térmica.

- Alto calor específico, poder disolvente y polaridad.
- Baja temperatura de fluidez (temperatura de transición vítrea por debajo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Nula inflamabilidad.
- Buena mojabilidad.
- Alto potencial electroquímico.
- Densidad superior a la del agua (desde $1,12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ hasta $2,24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- Viscosidad superior a la de los disolventes moleculares convencionales (10 a 500 cP).
- Grandes disolventes de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, además de compuestos organometálicos y algunos gases (H_2 , O_2 o CO_2).
- Resisten condiciones de vacío.
- Admiten aditivos.

Una de las características que más se ha estudiado es su punto de fusión. Se ha estudiado que éste disminuye con la inclusión de cationes más ramificados y de gran volumen [93]. Un claro ejemplo sería los aniones fluorados.

Además, líquidos iónicos con el mismo anión, el que contenga la cadena alquilo más larga, poseerá una mayor viscosidad, lo cual se ha estudiado y concluido que desembocará en una menor conductividad [46].

En cuanto a la densidad, esta propiedad no encuentra mucha variación con la temperatura [47], pudiendo variar entre $1,12$ y $2,4\text{ g/cm}^3$.

Otra característica importante que está muy relacionada con la porosidad es la solubilidad en agua. Se ha observado que los haluros (anión pequeño) producen LI más solubles que los aniones voluminosos como los fluoruros [46].

También se han estudiado las características dieléctricas de los LI. En [48] se demostró que es posible medir el valor de la constante dieléctrica relativa, obteniéndose que ésta disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

A modo de ejemplo, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha posibilitado su introducción en el campo de disolventes [69] en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases. En este contexto, cabe destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases [50].

Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes [10]:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar. Gracias a la gran estabilidad térmica que poseen y al amplio rango de temperaturas de trabajo, podrían llegar a ser una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor, como por ejemplo fluidos orgánicos sintéticos. Sin embargo, todavía queda mucha materia de investigación sobre capacidades caloríficas, conductividades térmicas, corrosividad, toxicidad, y el efecto de impurezas en esas propiedades.
- Agentes rompedores de azeótropos. La separación de estos compuestos sigue siendo un quebradero de cabeza para las industrias hoy en día sobre todo en procesos de destilación y membranas. Este problema es a menudo solucionado empleando agentes de extracción, aunque los LI son una alternativa interesante ya que:
 - Al tener un punto de ebullición elevado y ser térmicamente estables, dan lugar a una mínima contaminación del destilado.
 - Ofrecen altas selectividades.
 - Permiten trabajar con relaciones de reflujo más bajas, lo que causa que se pueda optimizar energéticamente la destilación.
 - Al ser no volátiles pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización.
- Lubricantes. Gracias a las propiedades mencionadas anteriormente de baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez, éstos son estupendos candidatos a ser lubricantes. Éstos han sido estudiados y se ha comprobado que se ha logrado disminuir la fricción y el desgaste en distintos tipos de contactos, como por ejemplo metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico.

Experimentalmente, se ha conseguido mejorar el comportamiento lubricante de aceites minerales y grasas con la adición de una pequeña proporción de líquidos iónicos [51-55].

- Electrolitos en Industria Electroquímica. Gracias a su amplio rango de líquidos [56], se pueden emplear en distintos campos, como por ejemplo síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos.
- Membranas líquidas iónicas soportadas. La principal ventaja del uso de los LI en este campo es la cantidad de disolvente necesario, que es mínima, ya que posibilita minimizar la solubilidad en las fases que atraviesan la membrana mediante la adecuada selección de los constituyentes del LI. También, la alta fuerza capilar asociada a su elevada viscosidad permite reducir el desplazamiento del LI de los poros bajo presión.

Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, ya que la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo no es el idóneo.

- Nuevos materiales en Química Analítica. Estos líquidos iónicos se utilizan como fase estacionaria en cromatografía de gases, aditivos en cromatografía líquida de alta resolución y electrolitos en electroforesis capilar. Todos estos procesos son esenciales hoy en día para el análisis de distintos tipos de constituyentes que incluso se encuentran en proporciones mínimas (ppm).
- Dispersantes y tensoactivos. Para solucionar los serios problemas en sistemas de recubrimientos que emplean disolventes, los LI pueden ser interesantes soluciones [57].
- Combustibles espaciales. Los LI están siendo investigados como materiales de alta densidad de energía para ser usados como propulsores en cohetes y naves espaciales [58].
- En cuanto a aplicaciones de disolventes, este tipo de líquidos sigue teniendo cabida, ya que disponen de una baja volatilidad y muy baja inflamabilidad. Esto proporciona mayor seguridad que los disolventes orgánicos utilizados de forma general, además de ser más respetuosos con el medio ambiente en casos de accidentes [59].
- Otro campo interesante para el uso de los líquidos iónicos es en aplicaciones que trabajan en condiciones ambientales por debajo de las normales y en vacío, por ejemplo, para la fabricación de dispositivos electroquímicos para técnicas de caracterización de líquidos, como es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [59].

También estos líquidos iónicos tienen presencia en nuevos actuadores [60], catalizadores [61], desarrollo de disolventes para electrodeposiciones de metales y semiconductores [62], materiales anticorrosión [63], recubrimiento de materiales [64], células solares fotovoltaicas [65] y apantallamiento electromagnético para transductores ópticos [66].

Otra aplicación importante de los LI es su propiedad lubricante [59]. Se ha podido comprobar que estos LI pueden ser beneficiosos en términos de fricción y desgaste en distintos tipos de contacto metal-metal [67], metal cerámico y cerámico-cerámico.

Por ello, uno de los campos de aplicación donde más se investiga el uso de líquidos iónicos es en tribología, particularmente en la reducción de la fricción y el desgaste de aleaciones

ligeras de base aluminio, titanio y magnesio, aleaciones muy importantes en sectores como el automovilístico o el aeroespacial [8].

Esto es debido a que presentan elevadas tasas de desgaste en comparación con otras aleaciones, como las que tienen base hierro, y son muy difíciles de lubricar debido a su elevada reactividad con los aditivos de los lubricantes convencionales.

Inclusive, el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT ha podido comprobar la mejora de propiedades tribológicas de contactos aluminio-acero [69] y titanio-acero [69].

En particular, el comportamiento como lubricante o tribológico se explica gracias a la estructura dipolar de los líquidos iónicos. Esto facilita la adsorción del líquido iónico por parte de las superficies que deslizan la una sobre la otra, de modo que se forma una capa límite efectiva de pequeño espesor [7].

Además, esta adsorción físico-química de los líquidos iónicos queda reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie. Esto contribuye a aumentar la eficacia antifricción y antidesgaste bajo cargas relativamente altas. Sin embargo, todos estos mecanismos explicados anteriormente dependen de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

A pesar de todo esto, una gran desventaja de los aniones hidrofílicos es que estos pueden hidrolizarse, produciendo fluoruro de hidrógeno. Esto puede provocar corrosión, además de ser un compuesto tóxico.

Por todo lo anterior, el desarrollo de nuevos líquidos iónicos prácticos ha despertado un gran interés en el ámbito industrial [8, 9].

1.3.1 [Estructura molecular de los líquidos iónicos](#)

En términos de organización estructural, en estado líquido, los líquidos iónicos forman una red con una relación de 3:3, es decir, cada anión se encuentra rodeado de tres cationes y viceversa [70] (figura 3).

En estado sólido, se experimenta un aumento de un 15% en volumen con respecto al estado líquido. Los cationes y aniones forman una red cristalina conectada por puentes de hidrógeno [71] y se ordenan de forma estratificada, dejando zonas diferenciadas entre ambos.

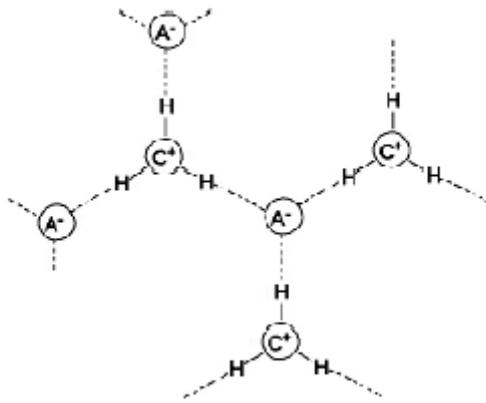


Figura 3- Estructura del líquido iónico

Los líquidos iónicos más comúnmente utilizados contienen cationes basados en nitrógeno, como el catión amonio, el imidazolio, el piridinio o el pirrolidinio.

En cuanto a la clasificación de los líquidos iónicos, los aniones pueden clasificarse en hidrófobos e hidrófilos [72].

- Algunos ejemplos de aniones hidrófobos son el PF₆⁻, el [CF₃SO₂]₂N⁻, el [CF₃CF₂SO₂]₂N⁻ y el [CF₃CF₂]₃PF₃⁻.
- Dentro de los hidrófilos se incluyen los halógenos, el NO₃⁻, el ClO₄⁻, el BF₄⁻, el CF₃CO₂⁻, el CH₃CO₂⁻ y el CF₃SO₃⁻.

Los más habituales son, entre otros, los halogenuros, acetatos, amidas, boratos y fosfatos:

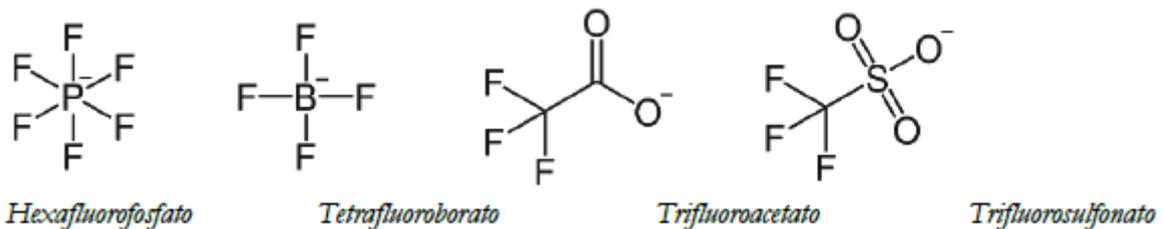


Figura 4- Aniones de los líquidos iónicos

Otro tipo de clasificación podría ser en función de su catión. Los líquidos iónicos se pueden clasificar en siete grandes categorías (figura 5) y las cadenas laterales más comunes son: CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₆H₃₃, CH₂(OH)C₂H₄, CH₃OCH₂, CH₃OC₂H₄.

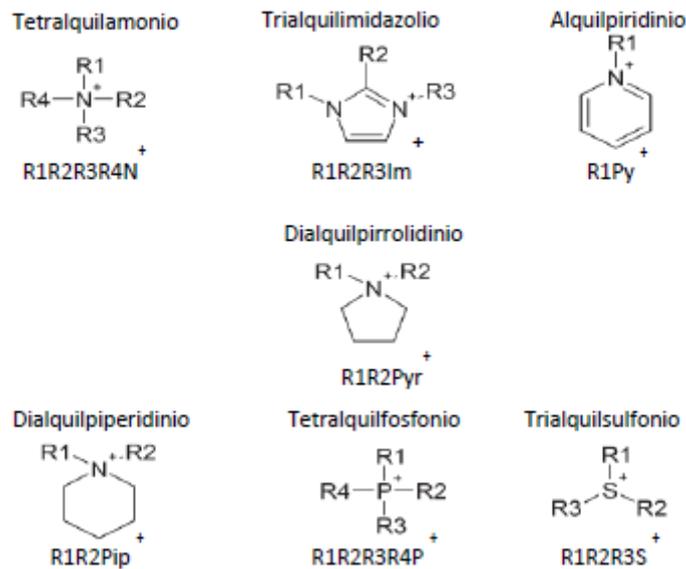


Figura 5- Cationes de los líquidos iónicos

1.3.2 [Materiales autorreparables](#)

Como bien se sabe, un material sufre daños a lo largo de su período de utilización. Se forman microgrietas que se van propagando según diferentes mecanismos hasta que se produce la rotura.

En una primera fase, se deseaban materiales duraderos y resistentes para dar paso a una fase en que se prioriza que las propiedades deseadas para cada material sean óptimas según su aplicación.

Por tanto, en esta nueva fase de los materiales, es muy importante el desarrollo de materiales que se reparen por sí solos ante microgrietas, agentes ambientales, impactos, humedad, etc. esperándose una reconstrucción del mismo y la recuperación de su integridad en la medida de lo posible. Esto podría conllevar importantes ahorros de energía y de costes de mantenimiento y de materias primas, además de una mejora en la fiabilidad de equipos y estructuras. Esto es especialmente deseable en materiales poliméricos, ya que los costes de monitorización son elevados [73].

En la bibliografía se describen materiales con mecanismos de respuesta determinados [74] y se enuncia la revolución que podría suponer estos materiales en el diseño de partes y componentes críticos de componentes [75].

Lo más extendido en este tipo de autorreparación es la inyección de resina que rellena los huecos generados, de manera que actúa como sellante o soldadura ante la propagación de grietas. Una característica importante de estos materiales es que su temperatura de transición vítrea es baja, aumentando su movilidad y fluidez para llegar a las zonas que han de repararse.

A modo de ejemplo, se incluyen diferentes sistemas de reparación como respuesta a un estímulo (mecanismo extrínseco), que puede ser de distinta naturaleza:

- Óptico [76].
- Térmico [77].
- Químico [78].

Sin embargo, las veces que estos materiales pueden repararse es limitada y ha de llevarse un control acerca de esto o incluso qué grado de recuperación se puede alcanzar. En la bibliografía se incluyen algunos materiales autorreparables como:

- Poliméricos [79].
- Cerámicos [80].
- Materiales compuestos [81].

En nuestro caso, los polímeros termoestables, el mecanismo general es la incorporación de agentes reparadores; agentes de curado particularmente. Este material puede estar incluido en microcápsulas [75] o en fibras de vidrio huecas que se liberan en caso de fractura o grieta (figura 6).

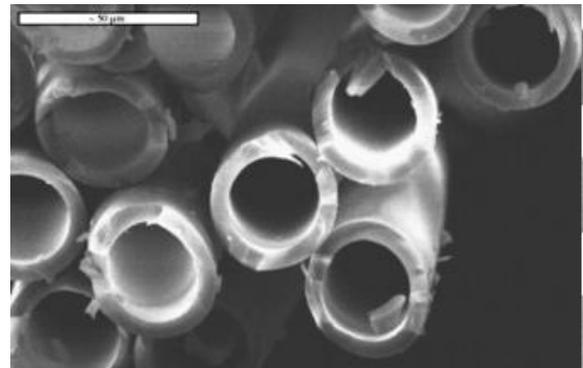


Figura 6- Microcápsulas y fibras huecas en materiales autorreparables

1.4 Grafeno

El carbono (C) es uno de los elementos de la tabla periódica que más importante resulta para que exista vida en la tierra, a pesar de que solo el 0,094% de la masa de la corteza terrestre está compuesta por carbono [23]. Se encuentra en cualquier ser vivo y, según se distribuyan sus átomos, puede formar distintas sustancias [11].

Este elemento se puede encontrar en diferentes formas elementales en la naturaleza: diamante, grafito, grafeno, como componente del gas natural, del petróleo, del carbón, etc.

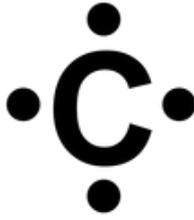


Figura 7- Estructura Lewis del Carbono

En los últimos años, este elemento en su forma nanométrica ha adquirido vital importancia. De esta forma, la nanociencia y la nanotecnología estudian y desarrollan fenómenos y aplicaciones que en un futuro pueden llegar a ser una verdadera innovación.

Todo comenzó cuando en el año 2004 los investigadores Andre Geim y Kostantin Novoselov de la Universidad de Manchester (Reino Unido) aislaron una capa de grafeno por primera vez en su laboratorio. En ese momento, el interés que despertó ese descubrimiento era casi nulo, pero casi una década después y tras haber logrado el Premio Nobel de Física (2010), muchos consideran al grafeno como uno de los materiales que más importante se va a convertir en un futuro próximo [21].

Aun así, este material ya cuenta con multitud de aplicaciones, que se discutirán más adelante, y muchas ya se usan en ingeniería [83]. Una evidencia de ello es que la producción de carbono para aplicaciones tecnológicas alcanza las 9 GT/año aproximadamente, siendo una de las producciones con mayor volumen con respecto a la de otros elementos [82].

El carbono, como elemento aislado, no posee vida útil por lo que tiende a formar distintas estructuras multiatómicas, que se denominan formas alotrópicas. Cada una de ellas posee diferentes ordenaciones espaciales de sus orbitales en los distintos tipos de hibridación.

Lo primero de todo, para poder entender las diferentes estructuras del carbono, hay que comenzar por explicar la estructura atómica del carbono, que es: $1s^2 2s^2 2p^2$. Esto quiere decir que estos átomos presentan hibridaciones de tipo: sp , sp^2 y sp^3 , correspondientes con el diamante (hibridación sp^3) y el grafito (sp^2) [22].

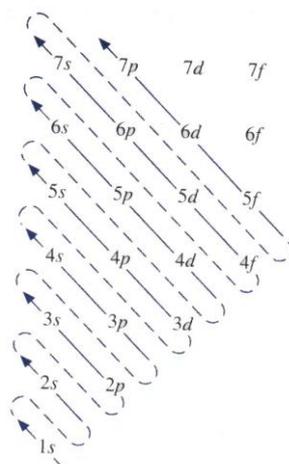


Figura 8- Orbitales de los átomos

En concreto, el grafeno presenta un electrón deslocalizado sin hibridar. Éste se encuentra disponible para la formación de un enlace π con otros átomos.

Estas formas alotrópicas se identifican geoméricamente con distintas nanoestructuras, que son las que otorgan las propiedades que fomentan tanto interés hoy en día. El tamaño de estos materiales es de 100 nm como máximo, aunque se pueden llegar a formar distintas geometrías.

Estas nanoestructuras de carbono se muestran en la figura 9 y son:

- Nanodiamantes.
- Fullerenos.
- Nanocebollas o fullerenos concéntricos.
- Nanotubos de carbono (NTC).
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCM).
- Grafeno.



Figura 9- Formas de hibridación del Carbono

De esta forma, se pueden optimizar las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, modificando la estructura del nanomaterial y obtener nanomateriales óptimos para su utilización en distintas aplicaciones.

- La estructura del grafito está basada en capas. En ellas, los átomos de carbono se unen fuertemente entre sí, formando estructuras hexagonales. Las diferentes capas, como si a modo de sándwich se tratase, se unen mediante enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals), lo que les permite deslizarse una sobre otra con facilidad. Por lo tanto, el grafito es un material anisotrópico, es decir, sus propiedades varían en función de la dirección sobre la que nos desplazamos [23].

En cuanto a sus características, posee baja densidad (2.26 g/cm^3), y buena conductividad térmica y eléctrica. Sus principales usos son como lubricantes sólidos y para la fabricación de fibras empleadas en materiales compuestos.

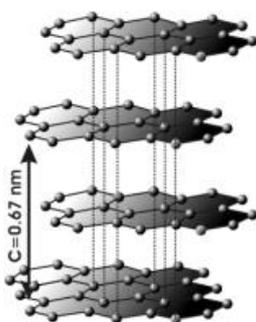


Figura 10- Estructura de capas del grafito

- Al diamante se le conoce por ser el material más rígido, duro y menos compresible de la naturaleza. Su estructura, como ya se ha dicho anteriormente, está basada en orbitales libres sp^3 unidos mediante enlaces covalentes.

Al contrario que el grafito, este material es isotrópico, es decir, las propiedades varían sin importar la dirección en la que nos desplazemos. También difiere en cuanto a propiedades, ya que tiene mayor densidad (3.51 g/cm^3) y tiene una conductividad térmica muy alta, pero una nula conductividad eléctrica, siendo un excelente aislante eléctrico.

Como curiosidad, se puede encontrar de forma natural o de forma sintética (fabricado por el hombre).



Figura 11- Diamante

- El Fullerenio Buckminster posee una estructura compleja. Está constituido por 12 pentágonos y 20 hexágonos distribuidos uniformemente en una especie de esfera. Al igual que en el diamante, en cada punto de unión los átomos de carbono se unen mediante fuertes enlaces covalentes. Hay distintos tipos de fullerenos y se nombran como "CX", donde "X" refleja el número de átomos de carbono.

Se destinan principalmente al campo de la electrónica, a la fabricación de celdas de combustible, como lubricantes, para la elaboración de superconductores, etc.

- Los nanotubos se asemejan considerablemente al grafeno, ya que se forman mediante la laminación de una capa atómica de grafito (grafeno), pero enrollado en forma de tubo, de ahí su nombre. En función del número de tubos, podemos encontrar nanotubos de una sola pared (SWNT) y nanotubos multiparedes (MWNT). La única diferencia es que la estructura de los nanotubos multiparedes se basa en la disposición de varios tubos de forma concéntrica.

En cuanto a sus propiedades, éstos poseen una alta resistencia a la tensión, llegando a ser 20 veces mayor que los aceros. Además, su baja densidad, su alta conductividad térmica, su complejidad electrónica (puede ser desde semiconductor hasta superconductor), su gran capacidad de deformación sin entrar en régimen plástico ($E=1,3$ TPa), etc. hace que sea uno de los nanomateriales más interesantes de los hasta ahora nombrados.

Por todas estas propiedades, su uso se destina a la fabricación de fibras para compuestos, a la industria electrónica, a nanomedicina, a sensores, a biotecnología, a instrumentación científica, etc.

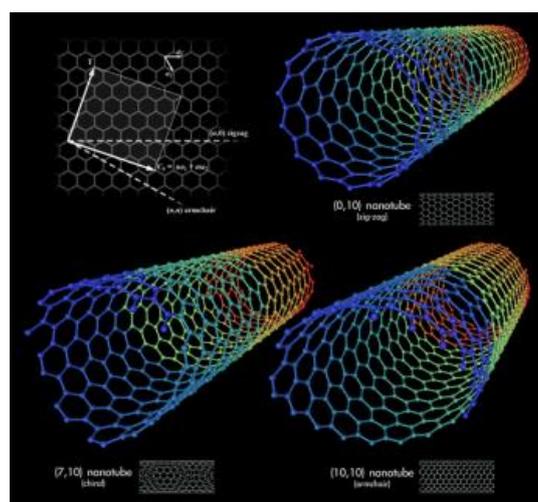


Figura 12- Nanotubos de Carbono

El grafeno, que es el nanomaterial que se va a estudiar en el presente trabajo y como ya se ha comentado anteriormente, es el más novedoso de los nanomateriales citados previamente.

Básicamente, la estructuración de este material se explica a través de la unión de pequeñísimas partículas de carbono de forma muy concentrada en láminas de dos dimensiones muy finas, con espesor monoatómico y en celdas hexagonales.

1.4.1 [Propiedades del grafeno](#)

Como ya se ha comentado, el grafeno posee unas excelentes propiedades [12]:

- Alta conductividad eléctrica y alta movilidad de sus portadores de carga ($20 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [84].
- Superficie específica (del orden de $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ [85]) que relaciona la superficie con la masa de un sólido. Éste es un valor muy elevado, equivalente a la superficie de un campo de fútbol por gramo.
- Excelentes propiedades mecánicas, como un módulo de Young de aproximadamente 1TPa.
- Tensión de rotura de 130 GPa [86].
- Excelente conductividad térmica ($5000 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$).
- Transmitancia óptica de un 97% [87].
- Muy duro.
- Flexible, ligero y elástico.
- Menor efecto Joule.

1.4.2 [Síntesis del grafeno](#)

El grafeno se puede fabricar según diferentes configuraciones, desde monocapa, bicapa hasta multicapa, pasando por distintas formas geométricas que van desde láminas irregulares hasta hojas arrugadas o con pliegues.

A la hora de fabricar grafeno, existen numerosos métodos. Muchos de ellos se basan en la obtención de óxido de grafeno y su posterior reducción.

Pese a los avances en la tecnología de elaboración de grafeno, la obtención de una sola lámina de grafeno de forma homogénea sigue siendo un reto para la industria [88], y, además, al trabajar con medidas de orden de magnitud nanométrico, la dificultad reside en conseguir sintetizar este material a gran escala con un coste no muy elevado y con resultados eficientes.

Grafeno a partir de óxido de grafito

El óxido de grafito es un compuesto que está formado, aparte de carbono, de oxígeno e hidrógeno. Se obtiene tras el tratamiento de grafito con un oxidante fuerte. El producto

resultante de la oxidación es un sólido amarillo que se diferencia con el grafito que tiene un espacio entre capas mucho más grande e irregular [13].

Para obtener el óxido de grafeno, se dispone de dos métodos diferentes:

- Mediante el método Hummers, que es un proceso de oxidación del grafito que hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato potásico, nitrato sódico y ácido sulfúrico concentrado.
- También se puede obtener mediante la exfoliación de óxido de grafito y posterior sonicación, obteniendo un coloide en suspensión acuosa de láminas de óxido de grafeno (figura 13) [89].

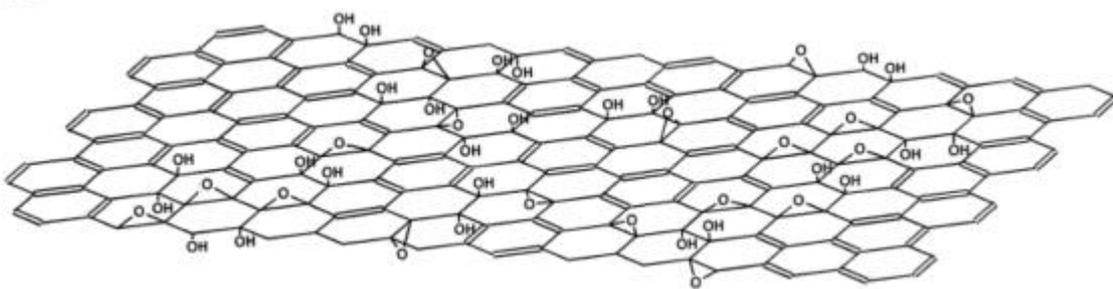


Figura 13- Óxido de grafeno

El óxido de grafeno puede definirse como una lámina de grafeno, aunque se diferencia de ésta en que se encuentra funcionalizada con distintos grupos oxigenados como grupos hidróxidos y epóxidos, como se puede observar en la imagen anterior [14].

Esta funcionalización afecta a las excelentes propiedades eléctricas del grafeno, es decir, es más aislante. Por tanto, es importante que el grado de oxidación de las láminas de grafeno sea el más bajo posible. Por ello, este óxido de grafeno se trata mediante un proceso de reducción, que se realiza habitualmente químicamente. Por tanto, se emplean técnicas electroquímicas para reducir el óxido de grafeno, una tercera vía mucho más limpia y menos perjudicial para el grafeno.

Definimos ahora diferentes métodos de producir grafeno:

- El proceso de exfoliación química consiste en romper los enlaces interlaminares a través de la vibración que proviene de un proceso denominado sonicación. El material de partida es láminas de pequeño espesor de grafito [16].

Además, para evitar que se vuelvan a unir las láminas de grafeno, se emplean unos compuestos químicos tensoactivos que ayudan a la separación de las mismas e impidiendo que éstas se vuelvan a unir.

Este método necesita grandes cantidades de grafito, por lo que se desprenden inconvenientes como bajos rendimientos o dificultad de conseguir un número de

capas determinado de grafeno. Aun así, los resultados no son del todo indeseables, ya que se pueden conseguir grandes láminas y buenas propiedades.

- Otro método interesante, que es una variante del anterior, es el de exfoliación mecánica, que fue el primer método para obtener grafeno a partir del grafito. Los científicos que obtuvieron el premio Nobel exfoliaron las capas de grafito hasta obtener una capa con el espesor de un solo átomo, de manera que se pueden obtener láminas de grafeno de gran tamaño (aproximadamente 0,2 mm) y con buenas propiedades electrónicas y estructural. Sin embargo, es poco eficiente [25].

El grafeno que se adhiere a la cinta adhesiva se despegar de un sustrato determinado, que suele ser una capa de SiO_2 sobre silicio. Para observar las láminas, un simple microscopio óptico es válido.

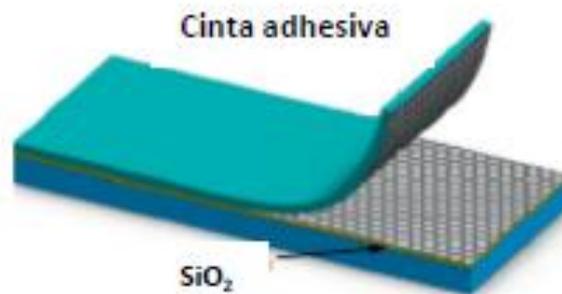


Figura 14- Fabricación de grafeno por exfoliación mecánica

- El método de unión anódica se basa en el principio de interacción electrostática, ya que, al presionar el grafito sobre un sustrato de vidrio, aplicar una diferencia de potencial y posteriormente calentar el cristal, se provoca la generación de un campo eléctrico en la interfaz, lo que hace que unas pocas capas de grafito se adhieran al cristal.

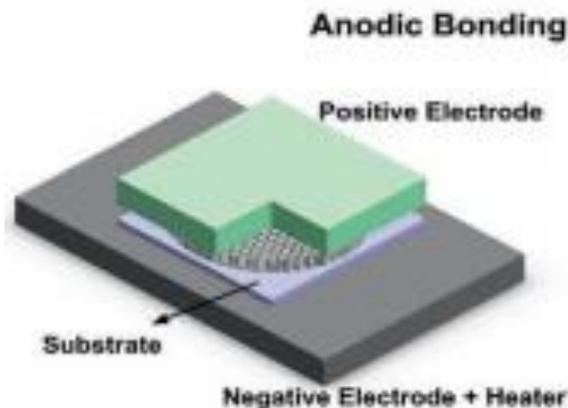


Figura 15- Fabricación de grafeno por unión anódica

- La técnica de exfoliación por ablación láser consiste en la eliminación de material de una superficie sólida mediante un haz de láser.

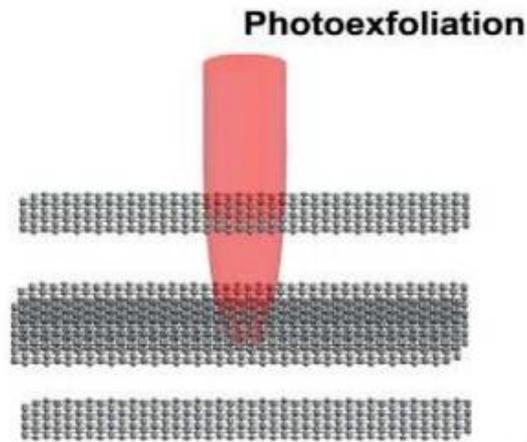


Figura 16- Fabricación de grafeno por exfoliación

- Exfoliación en fase líquida: Este método busca aumentar la distancia interlaminar de las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (Van der Waals) y, al utilizar ultrasonidos, se consigue aislar láminas de grafeno individuales. La ventaja es que permite elevados rendimientos y bajos costes [26].



Figura 17- Fabricación de grafeno por exfoliación en fase líquida

El principal inconveniente es que se necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que puede desembocar en láminas ineficientes con defectos irregulares. Una manera de optimizar este proceso es oxidando el grafito previamente, de forma que se acortarán los tiempos de ultrasonidos.

- Crecimiento en sustrato: El grafeno se obtiene por calentamiento a distintos modos de operación, bien por ultra alto vacío (UHV) o bien por atmósfera inerte (Ar) a presión atmosférica. El material de partida se coloca sobre un sustrato de carburo de silicio [27].

El calentamiento se produce a una temperatura superior a 1300 °C, lo cual produce la sublimación de los átomos de silicio y la reorganización de los átomos de carbono, que permanecen sobre el sustrato formando láminas de grafeno de gran calidad [90].

Como se podía esperar, las condiciones de operación, en comparación con otros métodos, son mucho más extremas y el rendimiento o eficiencia son relativamente bajos.

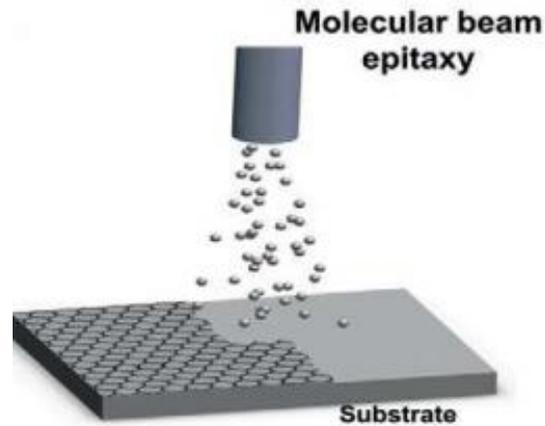


Figura 18- Fabricación de grafeno por crecimiento en sustrato

- Deposición química en fase vapor: Es el método más ampliamente utilizado no solo para la fabricación de grafeno, sino también para hacer crecer películas delgadas de alta pureza a partir de precursores sólidos, líquidos o gaseosos de muchos materiales. Es un método en torno a 100 veces más barato que los anteriores y consigue resultados de alta pureza y rendimiento, como se va a poder comprobar en una gráfica comparativa.

En el caso del grafeno, esta fina capa de material se deposita sobre una superficie de cobre previamente tratada [24]. El depósito químico en fase de vapor es a partir de hidrocarburos. En el contacto entre estos hidrocarburos y el cobre se produce una nucleación, formándose una capa de grafeno al descomponerse el hidrocarburo sobre el metal [91].

Sin embargo, esa base de cobre tratada es el principal coste en la producción de grafeno [24]. Para mitigarlo, se ha ensayado una nueva técnica que incorpora láminas de cobre comercial con una superficie ultra lisa que proporciona una excelente base. Esto hace que los costes y los tiempos de producción disminuyan considerablemente.

Aun así, este método requiere altas temperaturas y bajas presiones que elevan su coste.

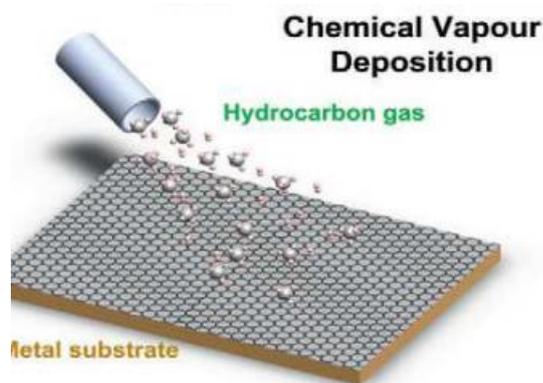


Figura 19- Fabricación de grafeno por deposición química en fase vapor

En la figura 20 se pueden observar los métodos antes explicados en función de los costes de producción y la calidad del grafeno. Uno de los más interesantes económicamente es la deposición química en fase de vapor, como ya se había adelantado.

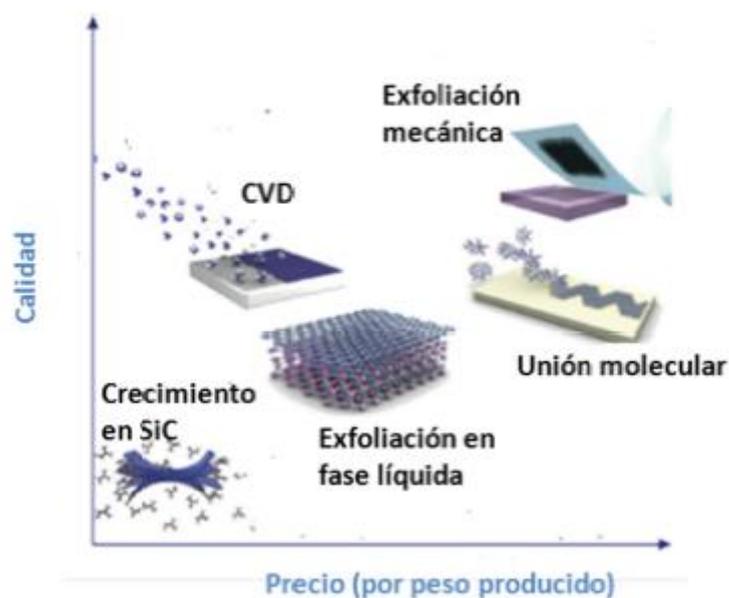


Figura 20- Representación gráfica de los procesos de fabricación de grafeno

1.4.3 [Aplicaciones del grafeno](#)

Hoy en día, son muchos los campos donde el grafeno tendría cabida, y su inclusión en ellos podría revolucionar las aplicaciones que conocemos hoy en día, que van desde los ordenadores hasta placas solares.

Esto significa que en pocos años podremos ver en el mercado gran cantidad de dispositivos con grafeno como principal material del que se compone [11].

A modo de síntesis, los principales campos de aplicación serían los siguientes:

- Electrónica: Se podrían fabricar distintos elementos, como microchips. Además, existen ya empresas que están desarrollando tintas conductoras de la electricidad que se podría emplear para imprimir circuitos, a partir de grafeno.

Además, se podrían desarrollar dispositivos flexibles y transparentes que podrán enrollarse o plegarse según las necesidades.

Pero la mayor problemática que quedaría solventada tiene que ver con el almacenaje de energía. Con el grafeno, se puede dotar a las baterías de una mayor duración (apenas hay pérdidas por efecto Joule) y un menor tiempo de carga, establecer conexiones más rápidas e incluso desarrollar dispositivos “verdes” que podrían sustituir a materiales contaminantes que hoy en día utilizamos.

- Informática: Dando proyección a lo anterior, se permitirá el desarrollo de ordenadores mucho más rápidos y con un menor consumo eléctrico que los actuales, por lo que la eficiencia energética será mucho mayor también.

Además, se podrían fabricar discos duros que, siendo del mismo tamaño que los actuales, podrían almacenar en torno a mil veces más de información.

- Telefonía móvil: Hoy en día, con la gran cantidad de dispositivos móviles en el mercado, si se consigue éstos sean dispositivos adaptados a la fisionomía del ser humano, con pantallas flexibles, plegables y con un consumo de batería más optimizado, el avance sería enorme.
- Sector energético: Las energías renovables, que cada vez más adoptan una posición más importante, experimentarían un avance notable que podría desbancar a formas de energía no renovables y, por tanto, contribuiría a una menor contaminación del planeta, ya que las placas solares recubiertas de este material serán mucho más eficientes.

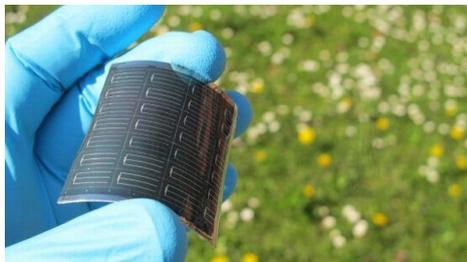


Figura 21- Placa solar fabricada con grafeno

- Industria automovilística: Como bien se sabe, el grafeno es un material ligero (5 veces más ligero que el acero) y muy resistente, dos características muy atractivas para los sectores automovilístico y aeroespacial.

Los vehículos serían mucho más resistentes, por lo que el número de muertes en accidente de circulación se podría reducir drásticamente. Por otra parte, los coches híbridos se convertirán en una alternativa real gracias a baterías más competitivas.

2. ANTECEDENTES

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de la resina epoxi, el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cartagena ha desarrollado una serie de nuevos nanocomposites de matriz epoxi mediante la adición de nanofases de carbono (grafeno y nanotubos de carbono) y líquidos iónicos.

Concretamente, en una de sus últimas publicaciones se desarrolla un nuevo nanocomposite de matriz epoxi modificado con líquido iónico prótico, tri-[bis(2-hidroxietil) amonio]] citrato (DCi), cuya estructura química se muestra en la figura 22 [92].

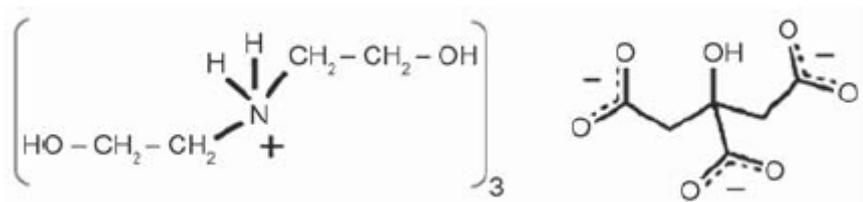


Figura 22- Estructura química de DCi [92]

En este estudio se confirma el excelente comportamiento lubricante del aditivo DCi tanto de forma interna como externa, con una reducción significativa de los coeficientes de fricción y tasas de desgaste con respecto a la resina epoxi pura en contacto acero inoxidable AISI 316L-resina epoxi.

Además, se observó que el líquido iónico quedaba encapsulado en el interior de la matriz polimérica, como quedó corroborado mediante análisis infrarrojo y microscopía electrónica de barrido (figura 23). Por tanto, se puede establecer que cuanto más polar es la fase líquida iónica, menos miscible es con la matriz y conduce a la formación de cavidades mayores.

La incorporación del líquido iónico supuso una disminución del tiempo de curado de la resina y un aumento de la temperatura de descomposición con respecto a la resina epoxi sin LI. Sin embargo, el nuevo material presentaba menor dureza y valores inferiores de los módulos de almacenamiento y pérdidas obtenidos a través de análisis dinámico mecánico.

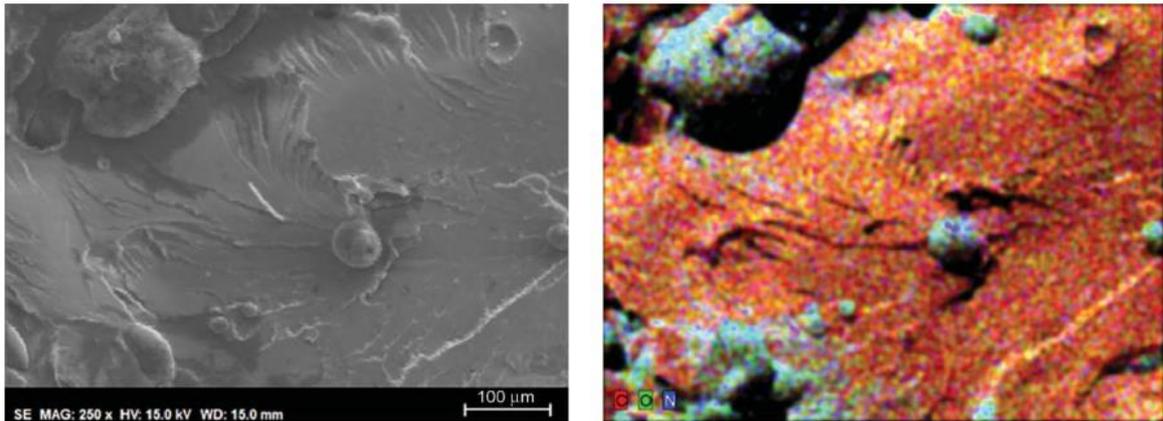


Figura 23- Micrografía de la superficie de ruptura de resina con líquido iónico prótico [92]

En otro estudio del grupo [94], se estudió una comparativa del comportamiento de distintas resinas epoxi con contenidos en líquido iónico de 7, 9 y 12% en peso del líquido iónico OMIMBF₄.

En este estudio se confirmó que el líquido iónico OMIMBF₄ actúa como un endurecedor efectivo de la resina. Además, a mayor contenido de líquido iónico, menor temperatura de transición vítrea por la acción del LI, que aporta un efecto plastificante al material.

También se confirmó que el material con mayor estabilidad térmica y dinámico-mecánica era la resina con un 9% de líquido iónico, por tanto, es por esto por lo que se emplea esta proporción de líquido iónico en el presente trabajo.

En cuanto a la dureza, es una propiedad que se ve disminuida con respecto a la resina epoxi pura. Estos resultados informan del comportamiento dúctil de la resina modificada con LI. Por ello, las propiedades de resistencia a la tracción y elongación se vieron disminuidas con respecto a RE.

En cuanto al multirrayado, los resultados son muy variables:

- El menor coeficiente de fricción lo alcanza el contenido en LI del 7%. El valor máximo se alcanza para un contenido en LI del 9% en peso.
- Para la profundidad de penetración, todos disminuyen su valor (aumentando su resistencia a la penetración) excepto el contenido en LI de 9% en peso.
- La profundidad residual aumenta para todos los contenidos en LI.

Además, se estudió la adición de nanotubos de carbono de pared simple modificados por líquido iónico aprótico o de mezclas de nanotubos y líquido iónico. Esta modificación desembocó en la aceleración del curado de la resina epoxi, incrementando la densidad de entrecruzamiento de cadenas.

Esta combinación reduce el coeficiente de fricción y el desgaste de la resina, así como el daño superficial.

3. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las propiedades de un nuevo nanocomposite de matriz epoxi con grafeno y líquido iónico y analizar la influencia de los aditivos sobre las propiedades de la matriz epoxi.

1. Obtener un nuevo nanocomposite de matriz epoxi mediante la dispersión de líquido iónico y grafeno.
2. Realizar la caracterización microestructural y estudiar las propiedades térmicas, mecánicas y dinamo-mecánicas del nuevo nanomaterial.
3. Estudiar las propiedades tribológicas del nuevo material preparado realizando ensayos de multirrayado.
4. Evaluar los mecanismos que operan en cada caso mediante microscopía electrónica de barrido y topografía superficial tridimensional.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

4.1.1 Líquido iónico (L108)

En el presente proyecto, se ha utilizado el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (OMIMBF₄ o L108) como aditivo de la matriz epoxi combinado con grafeno. Fue adquirido a la empresa IOLITEC (Alemania) y presenta las siguientes propiedades:

- Viscosidad: 0,2 Pa s.
- Conductividad: 0,81 mS cm⁻¹.
- Td (pérdida de peso del 50%): 416 °C.
- Pureza superior al 99%.
- Temperatura de descomposición de 416 °C.
- Alta estabilidad térmica.

La estructura química del líquido iónico se muestra en la figura 24.

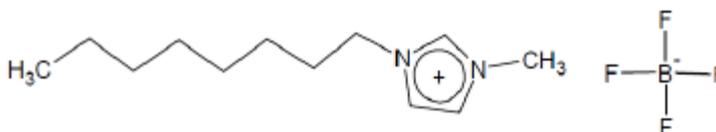


Figura 24- Estructura química del líquido iónico utilizado

4.1.2 Grafeno

Fue fabricado y proporcionado por IOLITEC (Alemania). El nombre del producto comercial es CP-0080 y presenta las siguientes características:

- Espesor: 0,6-3,8 nm.
- Área superficial específica: 500 - 1000 m²/g.
- Pureza: superior al 99%.
- De 1 a 10 capas (multicapa).

4.1.3 Resina epoxi

Para la preparación de la matriz epoxi, se necesitan dos productos de partida de resina epoxi, un prepolímero y un agente de curado. En el presente trabajo, el agente de curado utilizado es el resultante de una mezcla de aminas, ambas comerciales.

Por otra parte, el prepolímero utilizado es el digliciléter de bisfenol A (DGEBA), cuyo nombre comercial es Ampreg 22 fabricado por SP Systems (Reino Unido), y suministrado por JEMG Gazachim Composites (España). Este prepolímero es el resultante de la reacción de condensación entre la epíclorhidrina y el bisfenol A, cuya estructura química se muestra en la figura 25.

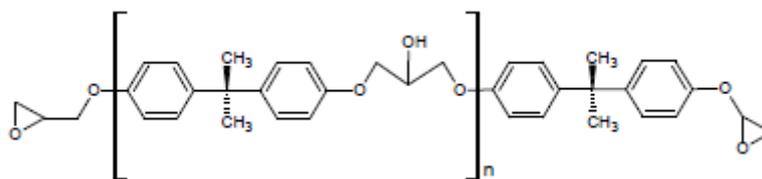


Figura 25- Estructura química del prepolímero utilizado

En cuanto al agente de curado, al prepolímero se le adiciona una combinación de cuatro aminas en una proporción de un 28% en peso: 2-piperazin-1-etilamina; 3,6-diazoctano-1,8-diaminatrietilenotetramina; 3,6-dioxaoctametilendiamina y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

4.2 Equipos

4.2.1 Espectrofotómetro infrarrojo

El aparato utilizado fue el equipo Thermo Nicolet 5700. Este equipo cuenta con un sistema óptico de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático. La bancada óptica es monobloque.

Sus principales características son las siguientes:

- Alineamiento neumático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución: $0,5 \text{ cm}^{-1}$.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre $0,158$ y $5,06 \text{ cm/s}$.
- Precisión en longitud de onda mayor de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ para cada punto de dato, medida a 2000 cm^{-1} y controlada por láser.
- Precisión en ordenadas mayor del $0,07 \%$ de desviación, medida a 4 cm^{-1} con lámina de poliestireno de $8 \mu\text{m}$.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm^{-1} .
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm^{-1} .
- Fuente infrarroja cerámica, operando a $1252 \text{ }^\circ\text{C}$, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm^{-1} .
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm^{-1} , prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omnic» para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit» para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.

Los análisis realizados en este equipo se realizaron en transmitancia (32 barridos). El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Preparación de las muestras de resina con un 9% de la mezcla de líquido iónico con 0,1% de grafeno sobre láminas de polietileno.

- Curado en horno a 60 °C.
- Cada cierto tiempo (20, 40 y 60 minutos) se saca una muestra y se analiza en el equipo.
- Antes de cada análisis se debe hacer un blanco de calibración.
- Tras el paso anterior, se analiza la muestra.
- Se extraen resultados.

4.2.2 [Durómetro](#)

Se utilizaron dos equipos para medir dureza. El primero, en escala Shore D, se utilizó un durómetro digital TH210, que cumple con la norma ASTM D2240. En cambio, los ensayos obtenidos en la escala HV se determinaron con un microdurómetro Leco M-400-T1.



Figura 26- Durómetro TH210 y Leco M-400-T1 (derecha)

El procedimiento a seguir fue el siguiente:

- Vickers:
 - Colocar probeta.
 - Carga de 25 gramos.
 - Realizar punzonado.
 - Calibrar la zona de lectura.
 - Leer resultado.

4.2.3 [Microscopio electrónico de barrido \(SEM\)](#)

El microscopio empleado para estudiar la superficie de fractura fue un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N, que se encuentra en el edificio de I+D+i, el cual es apto para tomar imágenes en vacío y en presión. Consta de los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV ajustables.
- Fuente de electrones con filamento de wolframio, polarización automática y alineamiento electrónico de cañón.
- Lentes con supresión de histéresis.
- Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1pA a 1 mA.
- Corrección de astigmatismo manual y electrónico.

- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18x hasta 300.000x en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja.
- Sistema de vacío con control de evacuación, con una bomba difusora y dos rotatorias.
- Obtención de imágenes recubiertas (SE) para el análisis de la superficie de fractura y criogenización.
- Obtención de imágenes sin recubrir (BSE retrodispersados) para el análisis de la huella de rayado del ensayo de multirrayado.



Figura 27- Microscopio electrónico de barrido (SEM)

4.2.4 [Microscopio electrónico de transmisión \(TEM\)](#)

Este aparato fue usado con el fin de presenciar las dispersiones de grafeno en la matriz de resina epoxi. El aparato es el modelo Jeol JEM-2010, el cual puede trabajar con tensiones de aceleración de 100, 120, 160 y 200 kV, además de contar con una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.

Cuenta con un sistema de microanálisis (EDX) Oxford Instruments modelo INCA Energy TEM100. La cámara de adquisición de imágenes es MegaView II de la marca SIS, la cual es de alta resolución y sensibilidad. Te permite, entre otras cosas, obtener diagramas de difracción de electrones, algo que aporta una información muy valiosa sobre el orden cristalográfico de las muestras.



Figura 28- Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

4.2.5 Microscopio óptico

Para la visualización de la superficie de fractura de las probetas, tanto de epoxi pura como de epoxi modificada, se hizo uso de un microscopio óptico LEICA, modelo DMRX. Este microscopio consta de un software analizador de la imagen (Leica).



Figura 29- Microscopio óptico

4.2.6 Microperfilómetro

El aparato usado en el laboratorio es el perfilómetro óptico modelo Talysurf CLI 500 de Taylor Hobson. Gracias a este aparato, se pueden obtener imágenes topográficas de las superficies ensayadas en 3D para comparar el comportamiento tribológico de los distintos tipos de resina ante un ensayo de rayado.

- Rango de medida: 100 x 50 x 50 mm.

- Alcance del foco: 1000 μm .
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Diámetro del punto: 14 μm .
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes: $\pm 30^\circ$.
- Parámetros que permiten obtener:
 - Medición de microalturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad.
- Software Talymap para análisis de resultados.



Figura 30- Microperfilómetro

4.2.7 [Ensayo de tracción](#)

La máquina empleada para realizar estos ensayos y cuantificar las propiedades mecánicas fue la máquina universal de ensayos Hounsfield Test Equipment, modelo H25KS-0107, con célula de carga de 10.000 N, que se encontraba en el departamento de Materiales de la UPCT.



Figura 31- Máquina de tracción

Esta técnica consiste en traccionar una probeta de geometría conocida a una fuerza uniaxial creciente al mismo tiempo que se realiza una medida del alargamiento de la probeta hasta que se produce la rotura.

Sus características se corresponden con probetas de tipo halterio. Las muestras se acondicionaron de acuerdo con la norma UNE-EN-ISO 527-1.

La geometría de las probetas es la siguiente:

- Longitud del cuerpo central: 35 mm.
- Espesor: 3 mm.
- L_1 : 55 mm.
- L_t : 74,68 mm.
- Longitud L_0-L_1 tal que evita que el cambio de sección en los extremos produce distorsiones en el cuerpo central.
- Ancho central: 3,85 mm.
- Ancho máximo: 12,35 mm.
- r : 1,5 mm.
- R : 6 mm.

Las probetas se acondicionaron durante 24 horas en una cámara a temperatura ambiente (25 °C) y con una humedad relativa del 50% previamente a la realización de ensayos.

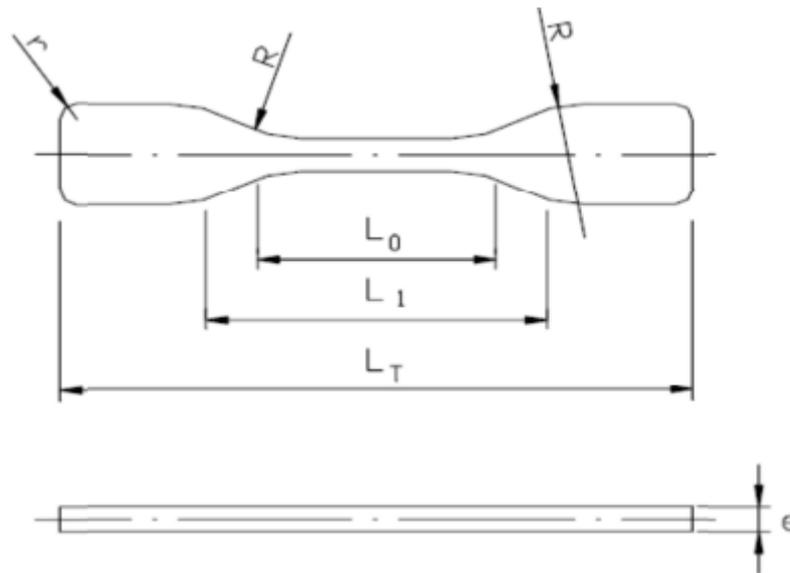


Figura 32- Representación de las probetas empleadas en ensayos de tracción

El procedimiento a seguir es simple:

- Se toman medidas de las probetas.
- Se anotan datos de temperatura y humedad.
- Se coloca la probeta en las mordazas, comprobando que la distancia entre éstas es de 55 cm.
- En función de si el ensayo es destinado a obtención del módulo de Young o de rotura de la probeta, se debe fijar una velocidad de ensayo y de precarga, siendo éstas de 0,5 mm/min para módulo y de 2 mm/min para rotura.
- Se realiza el ensayo y se guardan los datos en un Excel.

4.2.8 [DSC](#)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para comparar el comportamiento térmico del material de estudio y uno de referencia. Este análisis se basa en medir el flujo de calor mientras dicho material experimenta un cambio térmico (endotérmico o exotérmico o de temperatura constante).

Con este análisis, nos permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir entalpías de reacción, determinar temperaturas características del material, así como determinar la capacidad calorífica.

Uno de los objetivos es realizar un estudio del curado de los nuevos nanocomposites de matriz epoxi, así como de la resina epoxi pura, y realizar a modo de comparación un análisis del tiempo de curado para comprobar si hay alguna diferencia. Para ello, se ha determinado la entalpía residual de curado de la muestra, tras haber estado sometida a un proceso isoterma de 60 °C durante 20, 40 y 60 minutos.

La entalpía residual de curado se calcula como el área encerrada bajo la curva de DSC y la línea base, que tiene lugar tras la transición vítrea de cada material (figura 33).

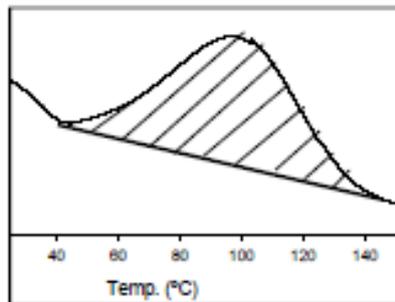


Figura 33- Representación de la entalpía residual de curado

De esa forma, esta energía residual de curado se considera un indicador del grado de curado de la resina, e irá variando desde su valor previo al curado hasta valores próximos a cero para resinas completamente curadas. Comparando dicha magnitud para los dos tipos de resinas, seremos capaces de determinar cuál es más efectiva en esta tarea.

Los ensayos de DSC se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min, y consistieron en:

1. Calentamiento hasta 60 °C a razón de 20 °C/min.
2. Se mantienen los materiales durante 20, 40 y 60 minutos.
3. Enfriamiento hasta 0 °C con un flujo de calor de 20 °C/min.
4. Segundo calentamiento hasta 150 °C, con un flujo de calor de 10 °C/min.

La otra variable de interés en este caso es la temperatura de transición vítrea (T_g), que es muy importante para los polímeros. Ésta identifica el cambio de comportamiento del material viscoelástico para dar lugar a un comportamiento entre sólido y viscoso. En el termograma se identifica como una transición o cambio pronunciado en la línea base del termograma.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2, y consiste en:

- Calentamiento inicial sin llegar a la de degradación del polímero.
- Enfriamiento a 0 °C para eliminar el historial térmico del material.
- Segundo calentamiento, con el que se obtendrá la temperatura de transición vítrea (T_g).

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo de 50 ml/min de nitrógeno, siendo la secuencia de temperaturas la siguiente:

- I. 0-250°C (10°C/min)
- II. 250°C (5 min)
- III. 250 – 0°C (10°C/min)
- IV. 0°C (5 min)
- V. 0-250°C (10°C/min)

El software del DSC trabaja de la siguiente manera:

- Mide las diferencias entre el flujo de calor (medido en mW) de nuestro material y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura.
- Integrando esta magnitud con respecto al tiempo, se obtiene la cantidad de energía, que se corresponde con cambios de entalpía de la muestra.

El equipo utilizado es el modelo DSC 822E de METTLER TOLEDO (figura 34) y sus principales especificaciones son las siguientes:

- Intervalo de temperatura: -150 a 700 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °C.
- Reproducibilidad térmica: 0,1 °C.
- Velocidad de calentamiento: 0 a 200 °C /min en incrementos de 0,01 °C.
- Tiempo de respuesta: <2,3 s.
- Resolución: 0,04 μ W.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.

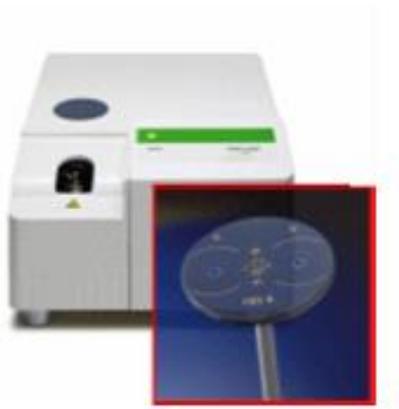


Figura 34- Máquina de DSC

4.2.9 TGA

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico al igual que la anterior, solo que esta registra la masa de nuestro material en función de la temperatura y el tiempo. Por lo tanto, nos permite determinar si existen fenómenos de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en distintos tipos de atmósferas, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo.

La variable de interés es la temperatura de degradación (T_d), que es la temperatura a la que la muestra pierde el 50% de su peso inicial. Por otra parte, la atmósfera presente en el ensayo puede ser inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno).

El método empleado fue el que se ha especificado anteriormente, que es:

1. Calentamiento de la muestra desde T^a ambiente hasta 800 °C a 10 °C/min en atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min.
2. Modo: Dinámico.
3. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.
4. Caudal de N_2 : 50 ml/min.

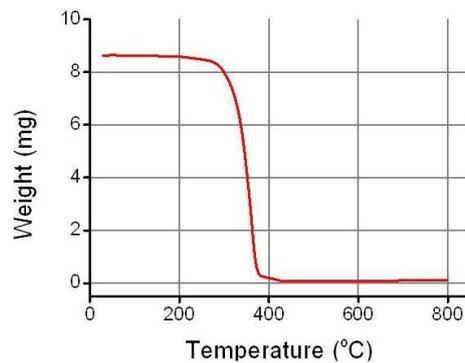


Figura 35- Representación del termograma de TGA

En cuanto al equipo utilizado, es un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de METTLER-TOLEDO (figura 36).



Figura 36- Termobalanza

Las principales características y especificaciones del analizador TGA/DSC 1HT se detallan a continuación:

- Horno horizontal, con un rango desde temperatura ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,5$ °C.
- Reproducibilidad térmica: $\pm 0,3$ °C.
- Carga máxima: 1 g (tras el tarado).
- Resolución: 0,1 μ g.

- Deriva de la línea de base: <2 µg.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Control automático de gases de purga de 0 a 200 ml/min.

4.2.10 Ensayos dinámico-mecánicos

Estos ensayos se realizan con el objetivo de determinar el comportamiento viscoelástico de los nanocomposites de matriz epoxi. Los parámetros interesantes de estos ensayos son: la evolución del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdida (E'') y la relación entre ambos, ($E''/E' = \tan \delta$) en función de la temperatura.

Para este tipo de materiales, el módulo es una magnitud compleja: $E^* = E' + iE''$.

- E' es una medida de la energía mecánica que el material almacena de forma reversible.
- E'' tiene que ver con la energía mecánica que se pierde en forma de calor de forma irreversible por fricción.
- La relación ($E''/E' = \tan \delta$), que se conoce como tangente de pérdida.

En este tipo de ensayo, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal al mismo tiempo que la temperatura va variando según el programa que se haya establecido. La deformación que se produce (ϵ) tiene las mismas características, pero experimenta una demora en la fase (δ) que, para los materiales poliméricos, es intermedia entre la de un sólido y la de un fluido viscoso (comportamiento “viscoelástico”). Esto permite medir las propiedades viscoelásticas.

La configuración de los ensayos era de viga empotrada simple (figura 37). El calentamiento se produjo desde temperatura ambiente hasta 120 °C, a 3 °C/min, aplicando una frecuencia oscilatoria de 1 Hz y variando un 1% la tensión aplicada.

Las muestras ensayadas tenían geometría prismática de dimensiones: 17 x 3,8 x 3,3 mm.

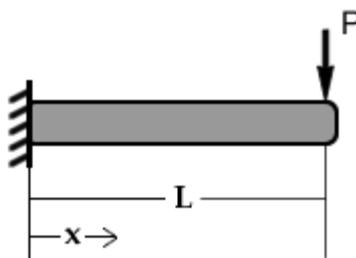


Figura 37- Ensayo de viga empotrada

El equipo utilizado es un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (figura 38). Dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un dispositivo de enfriamiento con gas (GCA) que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas. El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido. Dispone de un diseño de motor y

transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad.



Figura 38- Máquina de DMA

Sus principales características y especificaciones son las siguientes:

- Rango de fuerza: desde 10^{-4} N hasta 18 N.
- Resolución de fuerza: 10^{-5} N.
- Resolución de deformación: 1 nm.
- Rango de módulo: 10^3 a $3 \cdot 10^{12}$ Pa.
- Precisión de módulo: 1%.
- Rango de frecuencia: 0,01 a 200 Hz.
- Rango de temperatura: -150 a 600 °C.
- Ritmo de calentamiento/enfriamiento: 0,01 a 20 °C/min.
- Estabilidad isotérmica: $\pm 0,1$ °C.

4.2.11 [Ensayos de multirrayado](#)

Los ensayos de multirrayado realizados sobre los nanocomposites se realizaron con el rayador Scratch Tester de Microtest.

Las condiciones de los ensayos se muestran en la tabla 1.

Carga (N)	5
Número de rayados	15
Distancia rayado (mm)	5
Velocidad de avance (mm/min)	5
Condiciones ambientales	25°C y 50% HR

Tabla 1- Condiciones ensayo multirrayado

Las variables de interés para este ensayo y para cada rayado son:

- El coeficiente de fricción (COF).
- La profundidad de penetración (Pd) transcurridos 30 segundos desde la aplicación de la carga.
- El porcentaje de recuperación viscoelástica (%R), que se calcula de la siguiente forma:

$$\%R = \frac{P_d - R_d}{P_d} \cdot 100$$

Sus características fundamentales son:

- Rango de fuerza normal hasta 50 N (resolución de 0,005 N).
- Rango de fuerza de fricción hasta 50 N (resolución de 0,005 N).
- Rayado máximo (eje X) y amplitud (eje Y): 120 mm.
- Velocidad de los ejes x e y: 150 mm/min.
- Desplazamiento vertical máximo (eje z): 150 mm.
- Velocidad del eje z: 50 mm/min.
- Rango del sensor: 375 µm.

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 µm y ángulo de cono de 120º (figura 39).

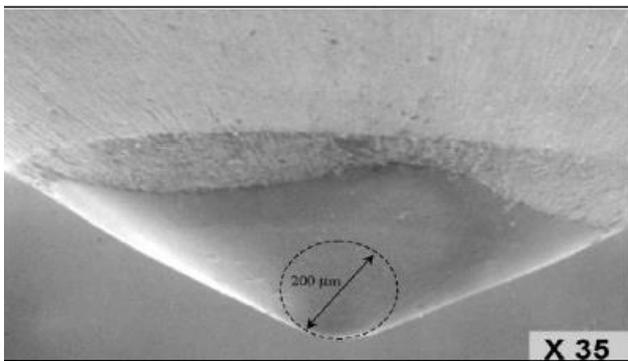


Figura 39- Identador Rockwell y máquina de multirrayado

4.2.12 Ángulo de contacto

La medida de los ángulos de contacto sirve para caracterizar las interacciones superficiales en función de la rugosidad superficial del material, así como la mojabilidad de estos, que son características muy importantes en la tecnología de adhesivos.

Se ha utilizado el equipo DSA (Drop Shape Analyzer), de la marca Krüs, modelo DSA30B (figura 40). Este aparato no solo permite medir el ángulo de contacto sino la tensión superficial también. El agua utilizada sobre los nanocomposites es agua tipo 1.

Las principales características y especificaciones son las siguientes:

- Rango de medida:
 - Ángulo de contacto de 1 a 180 grados.
 - Tensión superficial: 0,01-1000 mN/m.
- Resolución:
 - Ángulo de contacto: 0,01 grados.

- Tensión superficial: 0,01 mN/m.
- Dimensiones: 660 x 240 x 610 mm.

El número de gotas a analizar es tres y los datos se leen en los minutos 0 y 5.

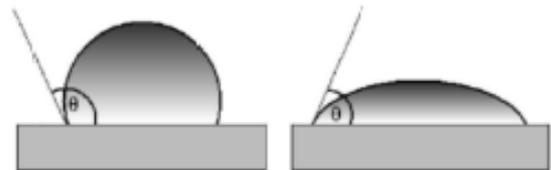
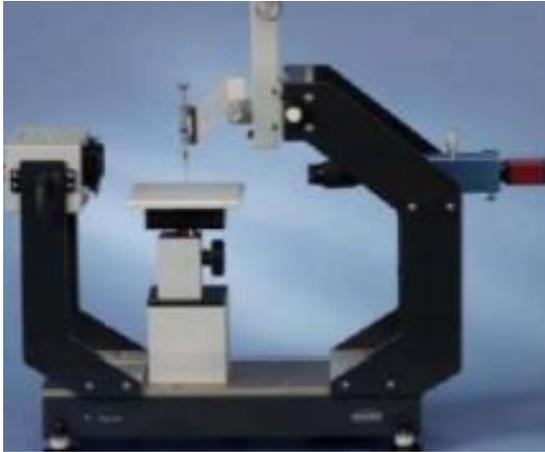


Figura 40- Máquina de medida de ángulo de contacto y representación del ángulo de contacto

4.2.13 Dispersador

Este es el equipo utilizado para realizar las distintas dispersiones de los materiales y para homogeneizar la matriz epoxi. En concreto, es el dispersador IKA T25 digital ULTRA-TURRAX, el cual puede funcionar desde 3.000 hasta 24.000 rpm.



Figura 41- Dispersador

4.2.14 Ultrasonidos

Otro tipo de dispersador es el dispersador ultrasónico, el cual se utilizaba para dispersar el grafeno en el líquido iónico. En concreto, es el modelo Labsonic M de Sartorius Group.

Cuenta con las siguientes características:

- Potencia máxima de 100 W.
- Intervalos de tiempo entre 0,2 y 1 segundo.

- Sonda de aleación de titanio.

4.2.15 [Rugosímetro](#)

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7. Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN4768.

4.2.16 [Agitador de espas](#)

Para la preparación de los nanocomposites, se ha utilizado dicho equipo, en concreto el mezclador IKA RW 20, equipado con una hélice homogeneizadora. La velocidad de rotación puede variar de 60 a 2.000 rpm.

4.3 [Procedimiento experimental](#)

Para la preparación de los nanocomposites de matriz epoxi con grafeno y líquido iónico como aditivos, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se prepara una dispersión de LI con 0,1%G y se mezclan y se muelen durante cinco minutos en un mortero de ágata.
2. Posteriormente, se vierte sobre un vial y se somete a ultrasonidos (1 ciclo, 100% de amplitud) durante treinta minutos en baño de agua a una temperatura de 30 °C con agitación magnética.

El aspecto de la mezcla resultante es el de un gel de color oscuro muy homogéneo, como se puede apreciar en la siguiente figura:



Figura 42- Dispersiones de grafeno en LI

3. Posteriormente, se agita a 16.000 rpm durante 30 segundos, utilizando el dispersador IKA Digital Turrax.
4. En un recipiente, se añade la cantidad de prepolímero (65,52 % en peso) y la dispersión (9% en peso) anteriormente obtenida.
5. Se añade el endurecedor (25,48 % en peso), se cierra el recipiente y se mezcla con un agitador durante un minuto a 1.000 rpm, aplicando vacío.
6. Posteriormente, se vierte sobre el molde rectangular de 210 x 160 mm.
7. Se procede a un curado en estufa a 60 °C durante dos horas y postcurado de 24 horas a temperatura ambiente.

5. RESULTADOS

5.1 Antecedentes

Previamente a este trabajo, en el departamento se han estudiado distintos nanocomposites de matriz epoxi con distintas concentraciones de LI, G o nanotubos de carbono (NTC). En este caso, se estudia el contenido de 9%(L108 + 0,1%G) con el objetivo de determinar si añadiendo grafeno a este material, se obtienen mejoras significativas respecto a las probetas sin grafeno y con la misma cantidad de líquido iónico, que es de un 9%. Fue elegido este porcentaje por la estabilidad térmica y por la capacidad autoreparadora observada en estudios anteriores.

5.2. Estudio de curado

Para analizar el comportamiento del curado del nuevo nanocomposite de matriz epoxi con un 9%(L108+0,1%G), con respecto a la resina epoxi pura (RE) y resina con un 9%L108 se empleará la calorimetría diferencial de barrido (DSC), calculando la entalpía residual de curado, como el área delimitada por la curva y la línea base del termograma para distintos tiempos.

La entalpía residual de curado queda reflejada a continuación (tabla 2):

	ΔH (J/g)		
	RE	RE+9%(L108+0,1%G)	RE+9%L108
Ensayo 20 min	56,68	31,16	31,40
Ensayo 40 min	9,33	6,64	16,80
Ensayo 60 min	8,51	3,18	5,50

Tabla 2- Resultados de entalpía residual de curado

Se puede comprobar cómo las resinas modificadas con LI y LI+G presentan menores valores de entalpía residual de curado. Por tanto, la resina modificada posee un menor tiempo de curado que la resina epoxi pura gracias a la acción del líquido iónico y el grafeno.

En el caso de la RE+LI a los 40 min, se puede apreciar que la reducción es bastante menor que en los demás casos por el efecto plastificante del LI. El grafeno, por tanto, actúa como agente endurecedor.

Los termogramas que reflejan estos resultados se presentan a continuación:

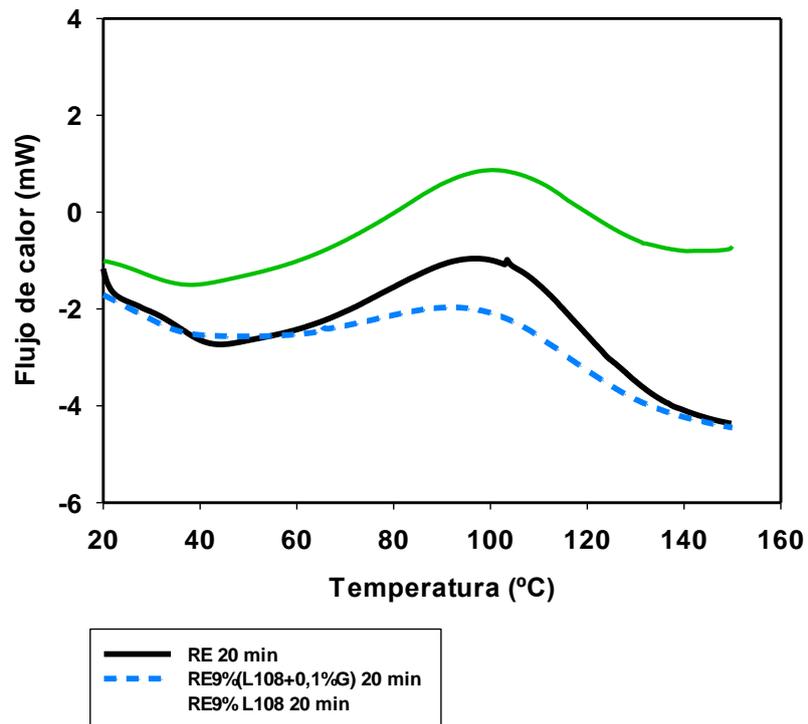


Figura 43- Representación del estudio de curado a los 20 minutos de los tres tipos de resinas

En el caso de la resina RE+9%L108, se produce un pico más pronunciado para la gráfica de tiempo de 40 minutos (figura 43), que quiere decir que, de 20 minutos a 40 minutos, el curado es menos efectivo. Aun así, para 60 minutos, ambas resinas poseen una entalpía de curado menor que la RE pura. Por tanto, se requiere menor tiempo para el curado en este tipo de resinas.

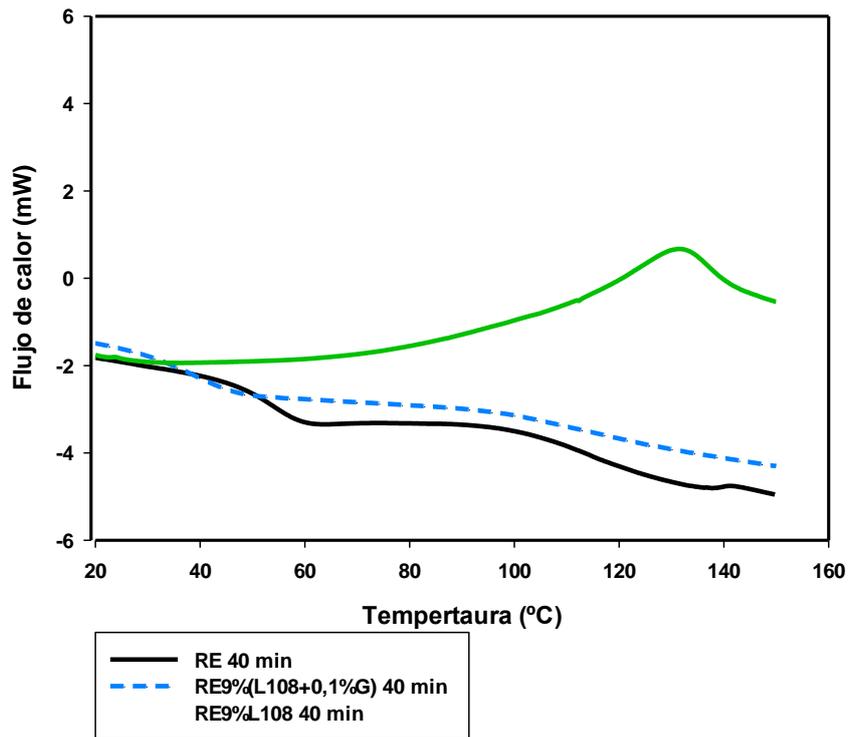


Figura 44- Representación del estudio de curado a los 40 minutos de los tres tipos de resinas

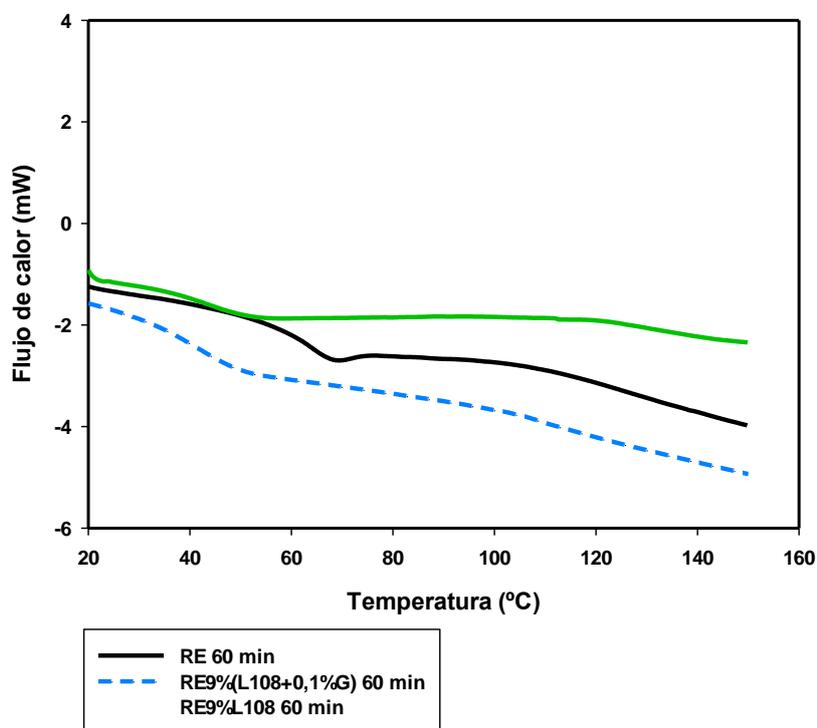


Figura 45- Representación del estudio de curado a los 60 minutos de los tres tipos de resinas

Además, mediante el método de análisis infrarrojo, se pretende estudiar el curado de la resina epoxi modificada con LI+G.

Lo que nos interesa estudiar es la desaparición de los grupos amina que componen el agente de curado y la formación de los grupos epoxi. Para ello, es necesario prestar atención a los picos de 3.300 cm^{-1} , correspondiente a las aminas primarias, y a los picos que aparecen en la banda de 915 cm^{-1} , propios del grupo epoxi.

Podemos ver cómo los grupos amina van desapareciendo. A los 20 minutos se aprecian ligeramente, pero a los 40 y 60 minutos han desaparecido totalmente (figura 46).

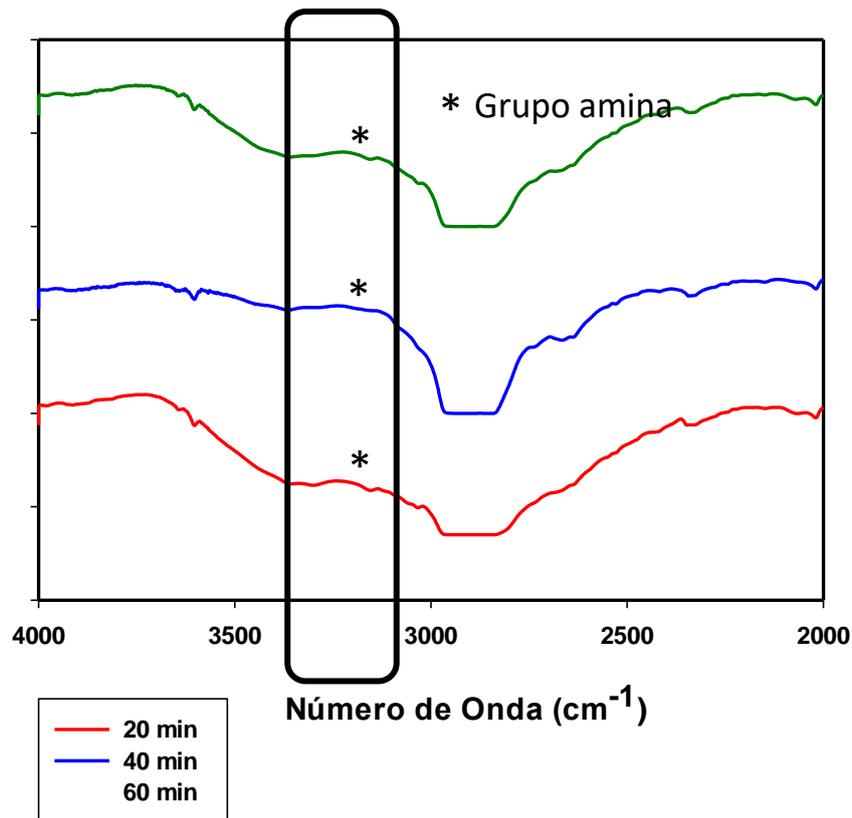


Figura 46- Representación de la espectrofotometría IR a 20, 40 y 60 minutos de RE+9%(L108+0,1%G), grupos amina

Al aumentar la zona del espectro entre 700 y 1.300 cm^{-1} para observar con más detalle los picos correspondientes a los grupos epoxi (figura 47), se puede apreciar la presencia de grupos epoxi ya a los 20 minutos de curado. Por tanto, la presencia de LI+G produce una disminución del tiempo de curado de la resina, actuando como agentes aceleradores.

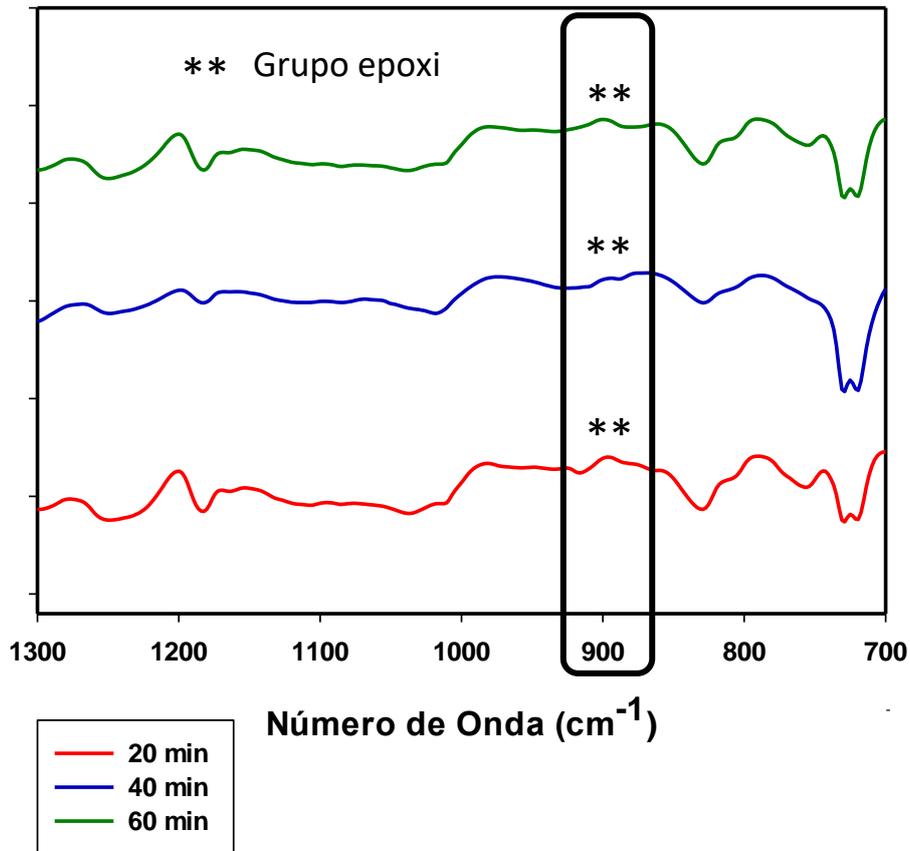


Figura 47- Representación de la espectrofotometría a 20, 40 y 60 minutos de RE+9%(L108+0,1%G), grupos epoxi

5.3. TEM

A fin de determinar la morfología y dispersión del grafeno dentro de la matriz epoxi del nuevo material RE+9%(L108+0,1%G), se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión.

Gracias a esta técnica, en la figura 48 podemos comprobar que hay zonas con aglomerados de grafeno que no se han dispersado totalmente dentro de la matriz epoxi.

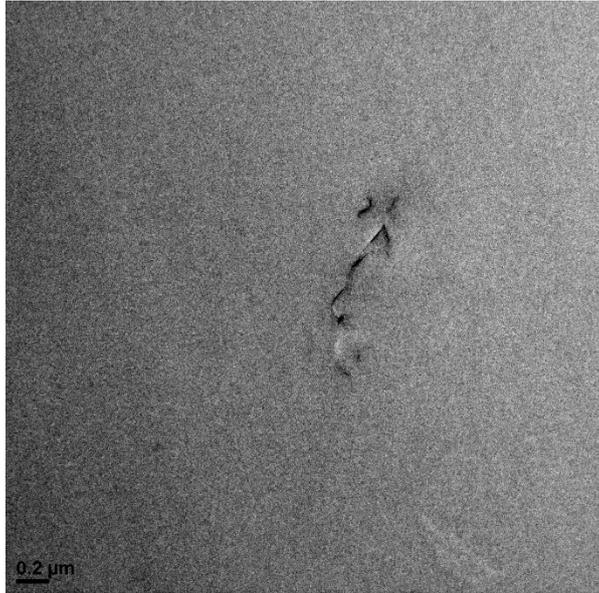


Figura 48- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)

En esta otra imagen (figura 49), se pueden detectar las distintas capas características de la estructura del grafeno que, en este caso, se encuentran entre 1 y 10 (según datos de fabricante).

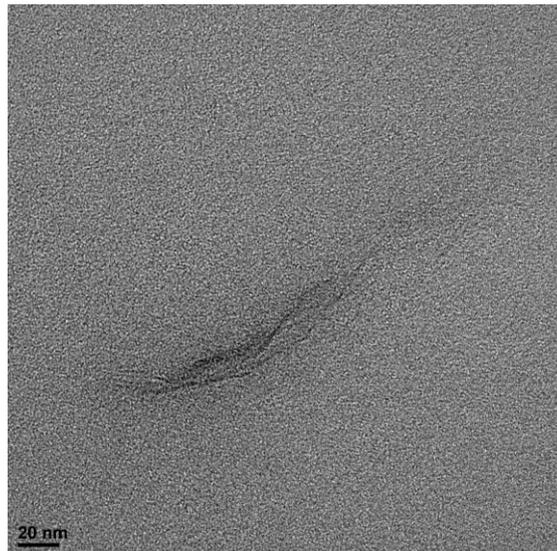


Figura 49- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)

En la figura 50, también se puede comprobar las distintas capas de grafeno dentro del termoplástico.

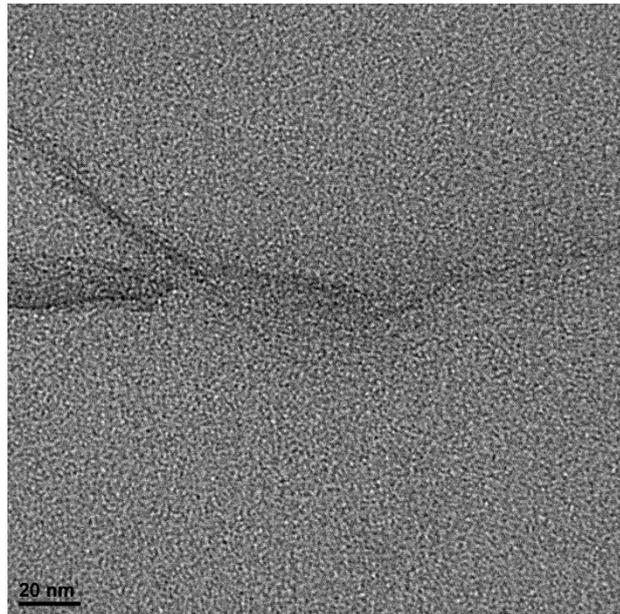


Figura 50- Micrografía TEM de RE+9%(L108+0,1%G)

5.4. Ensayo de tracción

En este ensayo, como bien se sabe, se ensayaron dos tipos de probetas RE y resina con el nuevo nanocomposite. La finalidad de este ensayo es comparar el comportamiento de ambas probetas y determinar cuál posee mayor resistencia a la tracción.

De esta manera, la forma típica de la gráfica fuerza-alargamiento es la siguiente (figura 51):

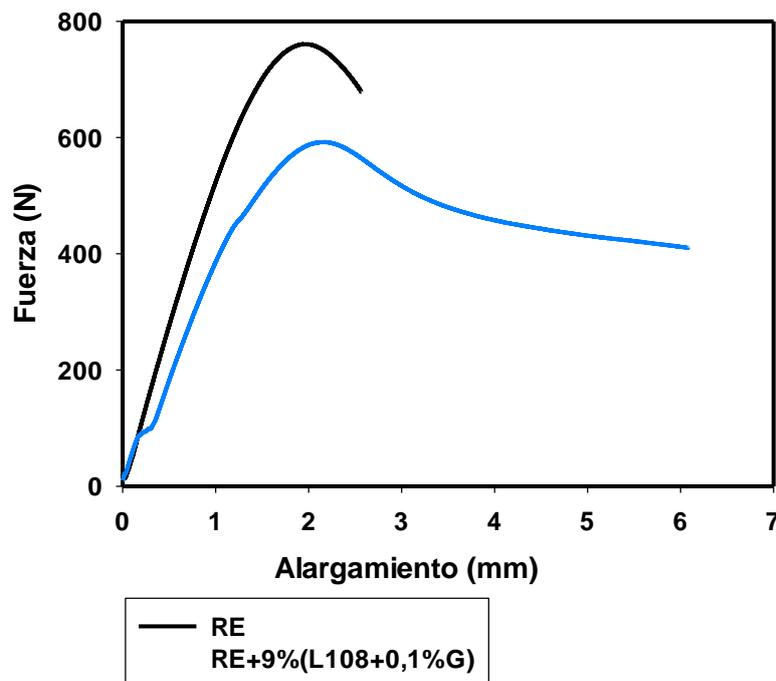


Figura 51- Representación del comportamiento de las probetas en ensayo de tracción

Para el cálculo del módulo de Young, tenemos que centrarnos en el tramo lineal de la curva.

Se puede comprobar que la probeta de epoxi pura tiene poca zona dúctil, es decir, llega a un máximo de fuerza y rápidamente se produce la ruptura. No tiene apenas capacidad de deformación, al contrario que ocurre en las probetas modificadas con líquido iónico y grafeno, las cuales poseen una curva de rotura con una zona dúctil que es más prolongada que en el caso anterior. Esto nos sugiere que este tipo de probetas tienen una rotura más dúctil y una capacidad de deformación mayor.

El resumen de las distintas propiedades se recoge en la siguiente tabla:

Material	Módulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia máxima a la tracción (MPa)	Deformación bajo tensión máxima (%)	Tensión última (MPa)	Deformación de rotura (%)
RE	3.104,3 ± 240,5	67,4 ± 0,9	3,6 ± 0,04	61,2 ± 3,2	4,4 ± 0,38
RE+9%(L108+0,1%G)	2.157,8 ± 142,7	46,8 ± 1,06	3,95 ± 0,2	32,5 ± 2,9	8,5 ± 2,45

Tabla 3- Resultados ensayo de tracción

Comparando con los resultados obtenidos (tabla 4) para RE+9%L108 en anteriores trabajos [94], se observa cómo RE+9%(L108+0,1%G) es un poco más resistente, pero un poco menos dúctil, ya que su deformación es menor y su resistencia a la tracción mayor.

RE+9%L108	
Resistencia máxima a la tracción (MPa)	Deformación de rotura (%)
36,9 ± 2,8	9,1 ± 1,5

Tabla 4- Resultados ensayos de tracción RE+9%L108

En las figuras 52 y 53 se muestran las probetas tras la realización de todos los ensayos de rotura, tanto de resina epoxi (RE) como del nuevo nanocomposite RE+9%(L108+0,1%G). Se puede observar como las probetas de RE+9%(L108+0,1%G) tienen un aspecto de color más claro en la zona media, pudiendo ser debido a su capacidad de deformación con respecto a las probetas de RE.

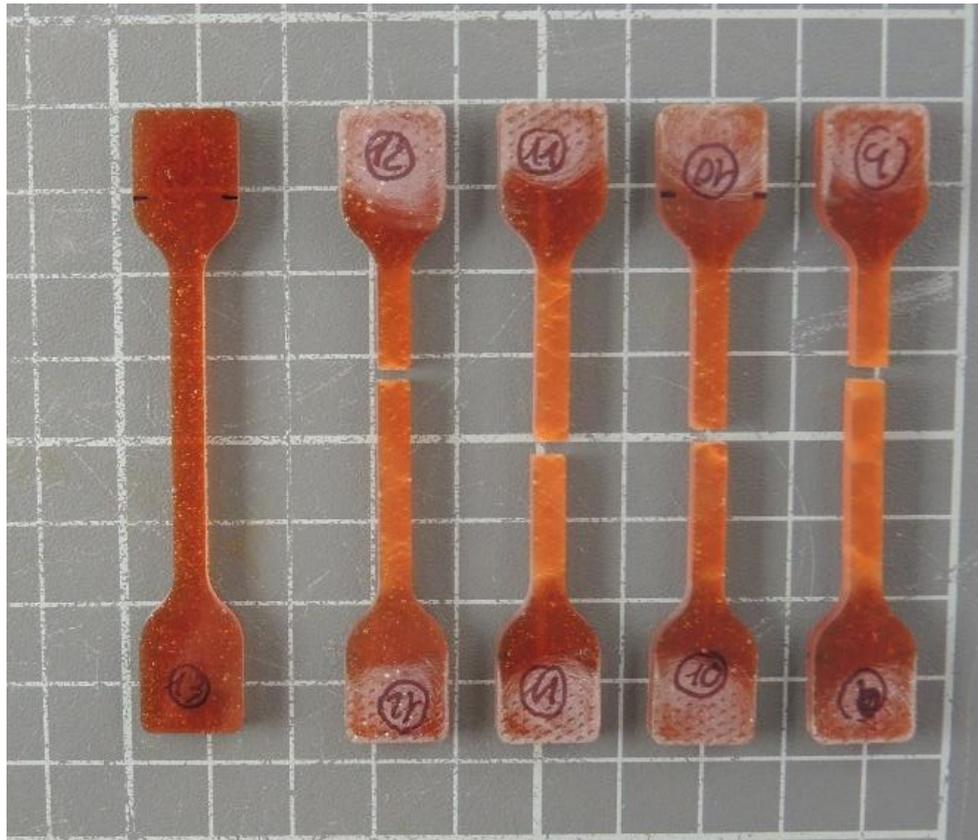


Figura 52- Probetas RE empleadas en ensayos de tracción



Figura 53- Probetas RE +9%(L108 + 0,1%G) empleadas en ensayos de tracción

Comparando ambos nanomateriales, podemos afirmar que las probetas de resina epoxi modificadas poseen una menor resistencia a la tracción (tensión de rotura y máxima y

módulo de Young), aunque mayor capacidad de deformación que las probetas de resina epoxi puras.

5.5. [Estudio de la superficie de fractura](#)

En primer lugar, la fractura de la probeta RE en el ensayo de tracción se puede observar en la siguiente imagen (figura 54). Se puede comprobar que la probeta rompe de forma frágil debido a los picos agudos, además de la porosidad que presenta.

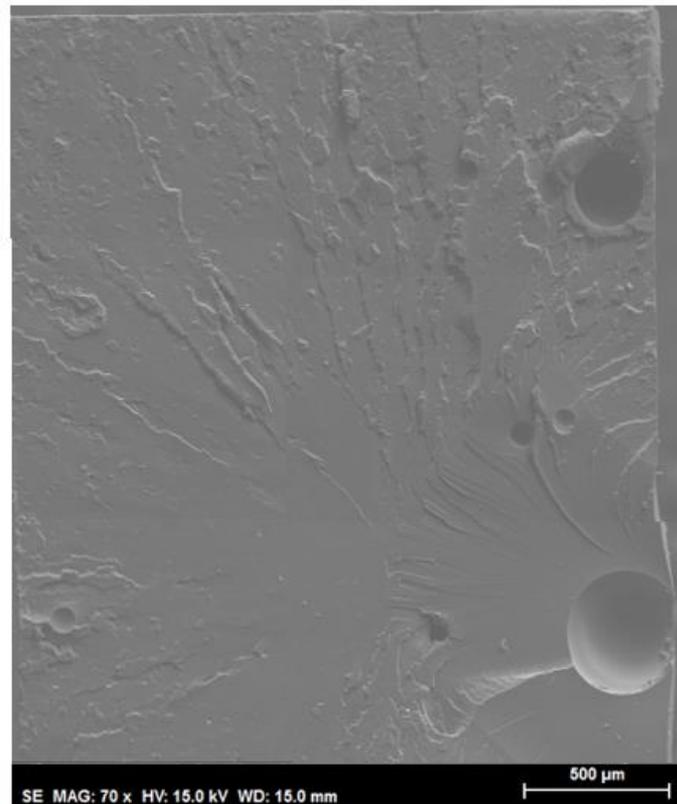


Figura 54- Superficie de fractura RE

En la figura 55 se presenta la superficie de fractura del nuevo nanocomposite de matriz epoxi. Se puede apreciar que hay mayor microporosidad que en la anterior, aunque la ruptura sigue siendo igual de frágil que en el caso de RE.

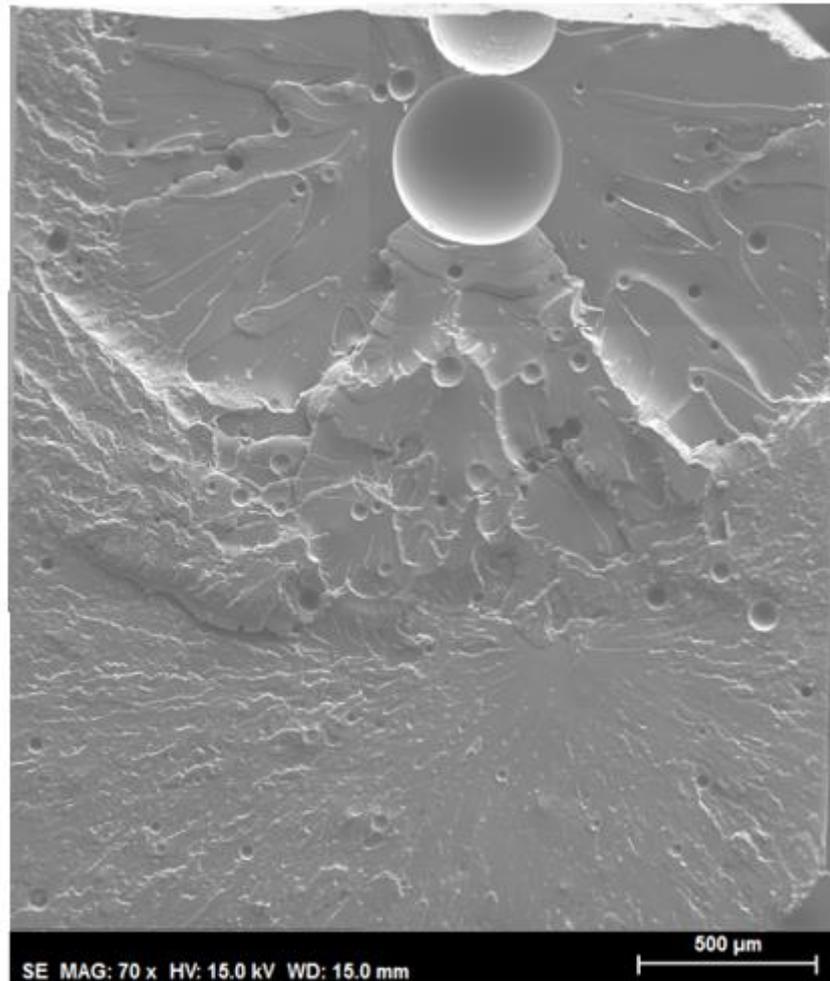


Figura 55- Superficie de fractura RE+9%(L108+0,1%G)

En esta imagen (figura 56), se puede visualizar que la fractura ocurre en diversas etapas.

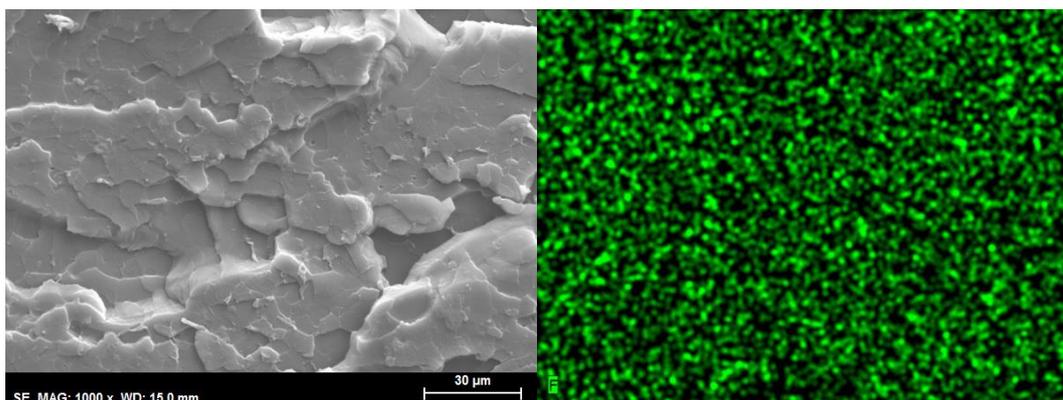


Figura 56- Detalle de superficie de fractura RE+9%(L108+0,1%G)

5.6. Rugosidad

Las medidas obtenidas para cuantificar la rugosidad para los distintos materiales fueron las siguientes:

Material	Rugosidad (μm)
RE	0,169 ($\pm 0,009$)
RE+9%(L108+0,1%G)	0,123 ($\pm 0,013$)

Tabla 5- Resultados de rugosidad

Como se puede apreciar, la resina modificada con líquido iónico y grafeno es menos rugosa que la resina epoxi pura.

5.7. Ángulo de contacto

Con el fin de explicar los fenómenos superficiales de contacto y la mojabilidad, se mide el ángulo de contacto del agua sobre los diferentes materiales.

En la resina RE, las medidas de ángulo de contacto obtenidas fueron las que se muestran a continuación (tablas 6 y 7):

Ensayo	Ángulo inicial	Promedio
1	79,3	81,40 ($\pm 2,59$)
2	84,3	
3	80,6	

Tabla 6- Ángulo de contacto inicial RE

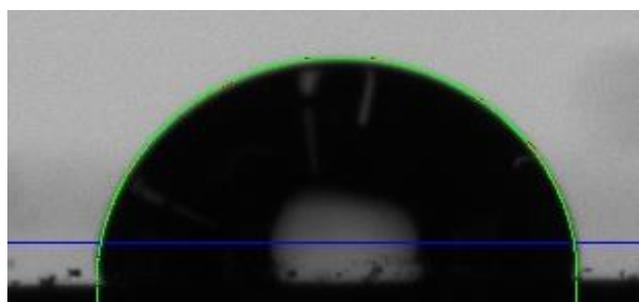


Figura 57- Medida de ángulo de contacto RE inicial

Tras cinco minutos:

Ensayo	Ángulo de Contacto Final (5 min)	Promedio
1	57,0	61,67 ($\pm 4,55$)
2	66,1	
3	61,9	

Tabla 7- Ángulo de contacto final RE

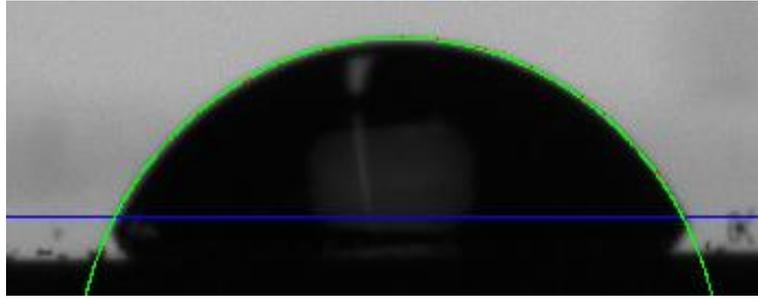


Figura 58- Medida de ángulo de contacto RE final

Las medidas del ángulo inicial y final de la resina epoxi modificada con líquido iónico y grafeno fueron las siguientes:

Ensayo	Ángulo de Contacto inicial	Promedio
1	82,6	80,8 ($\pm 1,75$)
2	79,1	
3	80,7	

Tabla 8- Ángulo de contacto inicial RE+9%(L108+0,1%G)

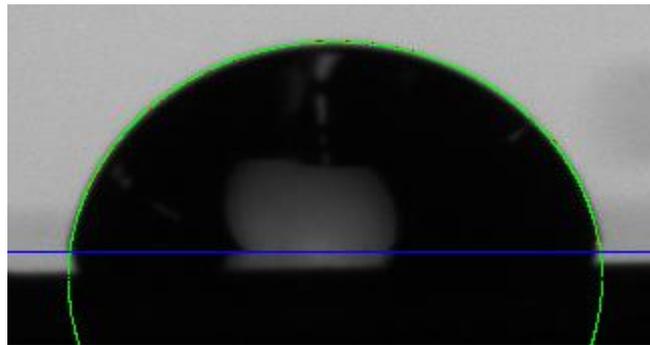


Figura 59- Medida de ángulo de contacto RE+9%(L108+0,1%G) inicial

Tras cinco minutos:

Ensayo	Ángulo de Contacto Final (5 min)	Promedio
1	62,3	66,23 ($\pm 3,43$)
2	68,6	
3	67,8	

Tabla 9- Ángulo de contacto final RE+9%(L108+0,1%G)

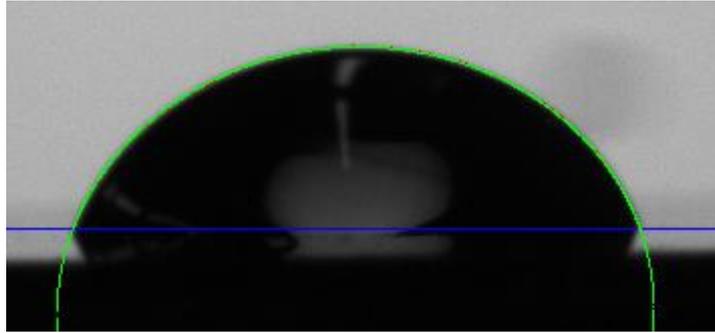


Figura 60- Medida de ángulo de contacto RE+9%(L108+0,1%G) final

Para el caso de resina modificada solo con líquido iónico (RE+9%L108), los resultados obtenidos se muestran en las tablas 10 y 11.

Ensayo	Ángulo de Contacto inicial	Promedio
1	79,4	78,43 (±1,67)
2	79,4	
3	76,5	

Tabla 10- Ángulo de contacto inicial RE+9%L108

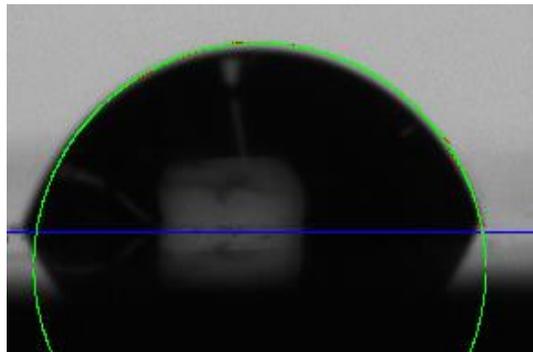


Figura 61- Medida de ángulo de contacto RE+9%L108 inicial

Tras cinco minutos:

Ensayo	Ángulo de Contacto Final (5 min)	Promedio
1	70,8	72,73 (±2,00)
2	74,8	
3	72,6	

Tabla 11- Ángulo de contacto final RE+9%L108

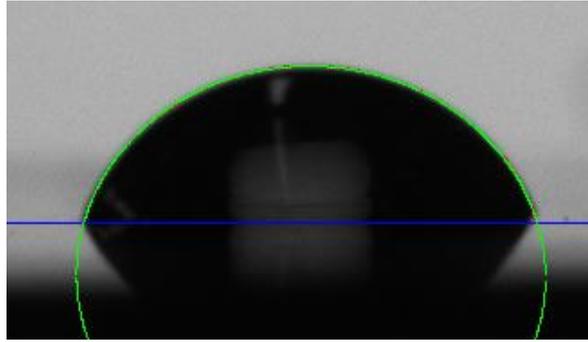


Figura 62- Medida de ángulo de contacto RE+9%L108 final

A modo de comparación, los valores de ángulo de contacto al inicio y al final para el caso de resina epoxi pura y modificada, ya sea con líquido iónico o líquido iónico y grafeno son similares, aunque el ángulo final de las resinas epoxi modificadas es relativamente mayor que el obtenido para la resina epoxi pura, lo que le confiere un comportamiento ligeramente más impermeable.

Además, los valores obtenidos están en concordancia con los valores de rugosidad, comprobados anteriormente, ya que la resina modificada con líquido iónico y grafeno presenta una menor rugosidad que la resina epoxi pura.

5.8. [Dureza](#)

La manera de determinar la dureza ha sido mediante ensayos de dureza Shore y Vickers. Los resultados fueron:

	Dureza Shore	Microdureza HV
RE	82,95(±0,20)	20,4 (±0,97)
RE+9%L108	71,80 (± 0,8)	15,10 (±0,7)
RE+9%(L108+0,1%G)	80,73 (±2,19)	17,23 (±0,64)

Tabla 12- Resultados de dureza

Se puede apreciar la disminución de la dureza en el caso de la resina con matriz epoxi con líquido iónico disperso en ella, que le confiere un comportamiento plastificante. Además, esto concuerda con lo establecido anteriormente en el ensayo de tracción.

5.9. [DSC](#)

Para obtener la temperatura de transición vítrea de los distintos nanocomposites, hacemos uso de la técnica DSC.

El termograma que ilustra este método es el siguiente:

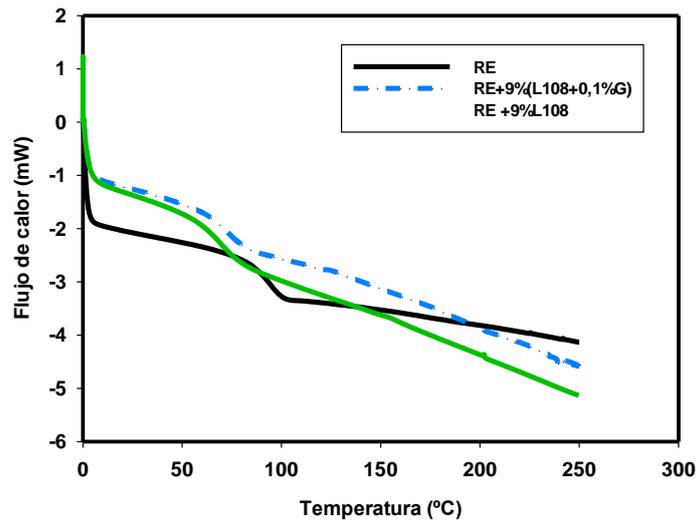


Figura 63- Representación del flujo de calor de DSC para RE, RE+9%L108 Y RE+9%(L108+0,1%G)

Comparando con la resina epoxi pura, que ya se había analizado, la temperatura de transición vítrea queda reflejada en la siguiente tabla:

	Tg (°C)
RE	91,85
RE+9%L108	68,50
RE +9%(L108+0,1%G)	73,41

Tabla 13- Resultados de temperatura de transición vítrea

Se puede apreciar que el valor de Tg disminuye en ambos casos (modificada con LI y con LI+G) debido al efecto plastificante del LI, aunque si se añade grafeno, este valor aumenta ligeramente, ya que el material se vuelve más rígido.

5.10. TGA

Se ha medido la temperatura de descomposición ("Td") a la cual el material pierde el 50% de su peso y los termogramas son los siguientes:

Resina Epoxi

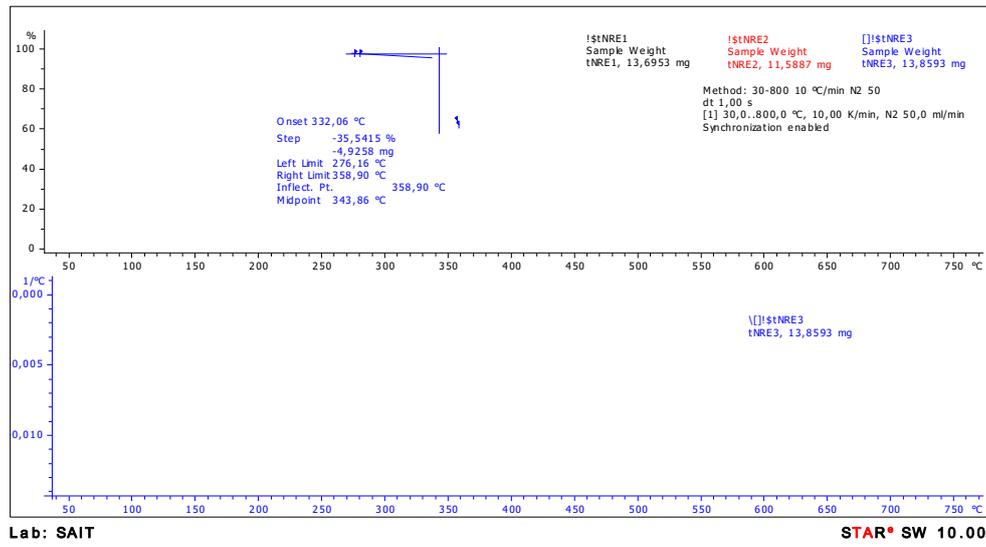


Figura 64- Termograma de RE

RE+9%(L108+0,1%G)

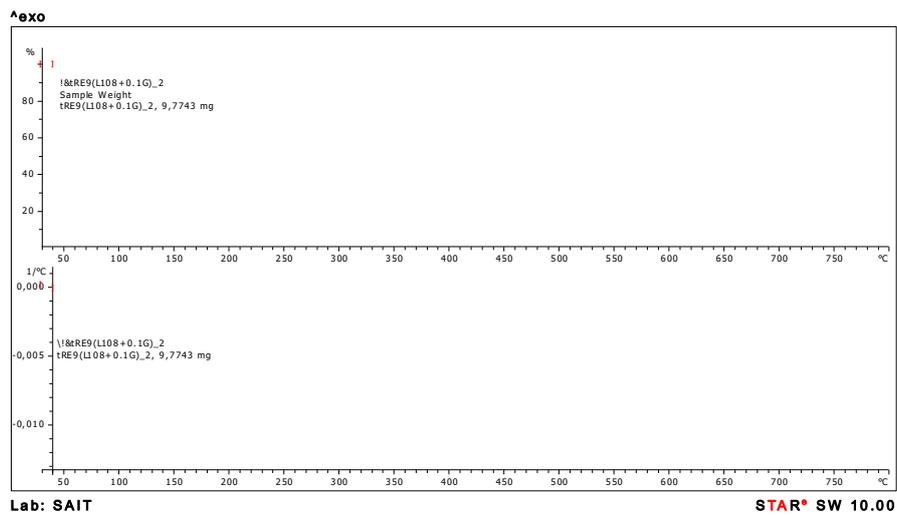


Figura 65- Termograma de RE+9%(L108+0,1%G)

Prestando atención a la zona central de estas gráficas:

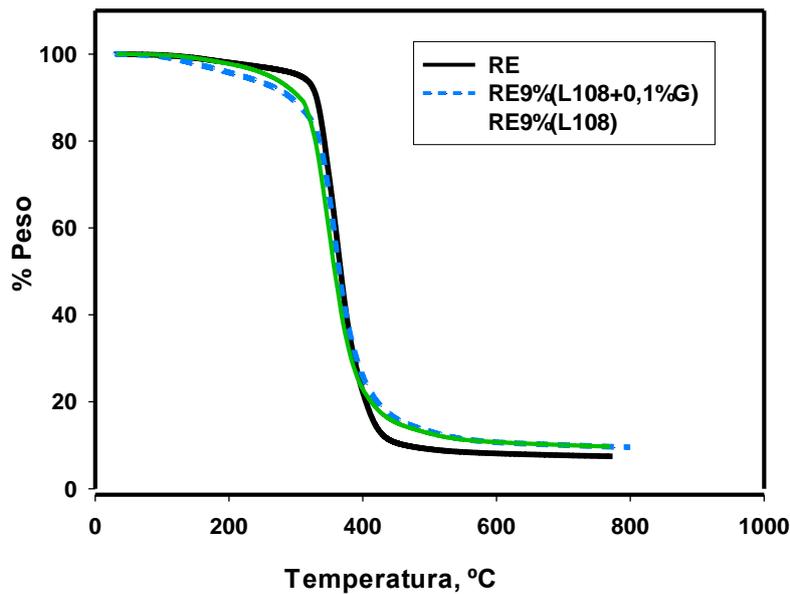


Figura 66- Comparativa TGA

En la siguiente tabla, aparecen los valores de temperatura de degradación en la cual se produce la pérdida del 50% del peso del material.

	Td ($\Delta m = -50\%$) °C
RE	343,86
RE+9%L108	352,50
RE +9%(L108+0,1%G)	358,80

Tabla 14- Resultados de temperatura de degradación

La temperatura Td para el caso de las resinas modificadas es mayor que la de la resina pura, por lo que la estabilidad térmica en este tipo de material es mayor.

5.11. [Ensayo de Scratch](#)

En este ensayo, se pretende determinar el coeficiente de fricción, la profundidad de penetración instantánea (Pd), la penetración residual tras la recuperación viscoelástica (Rd) y el porcentaje de recuperación viscoelástica tras 30 segundos para cada rayado.

El ensayo de multirrayado (15 pasadas) con carga de 5N se presenta de la siguiente manera, en forma de comparación entre el comportamiento de la resina pura y la modificada con LI+G y LI.

Como se aprecia en la figura 67, la profundidad de rayado es mayor en RE+9%L108, ya que el líquido iónico tiene la propiedad de plastificar la resina. Sin embargo, cuando se adiciona grafeno, esta profundidad disminuye ligeramente, gracias a su efecto fragilizante.

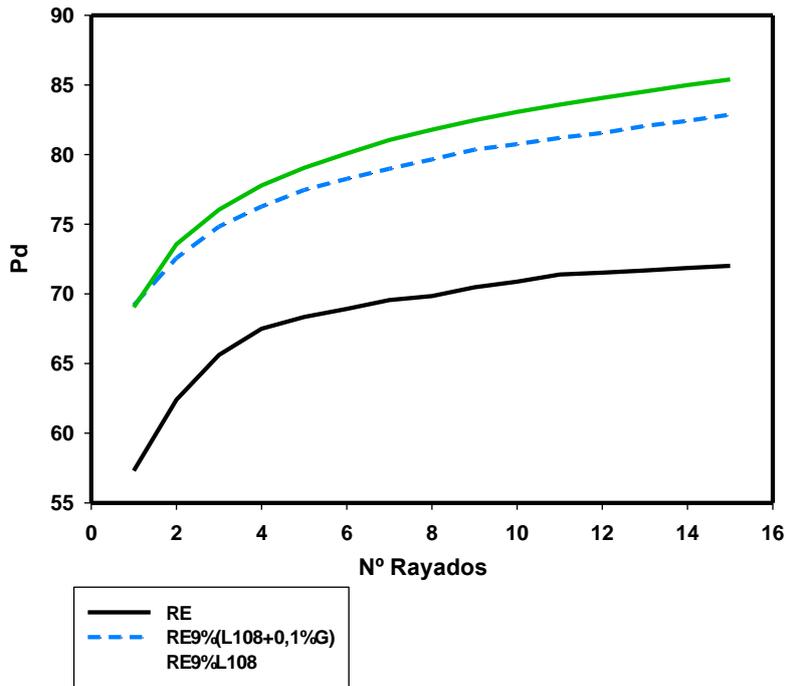


Figura 67- Representación gráfica de la profundidad de rayado en los tres materiales

En cuanto a la profundidad residual tras 30 segundos desde la aplicación de la carga, ésta es mayor para las resinas modificadas, debido a menor dureza, como se ha podido comprobar anteriormente.

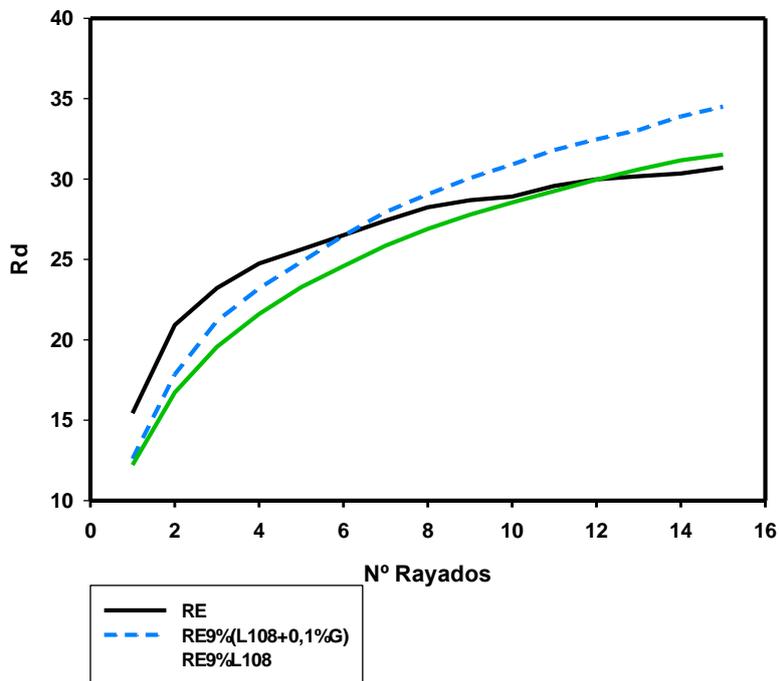


Figura 68- Representación gráfica de la profundidad residual en los tres materiales.

Por lo establecido anteriormente, la recuperación viscoelástica será mayor para el caso de RE, ya que posee menores valores de Pd y Rd.

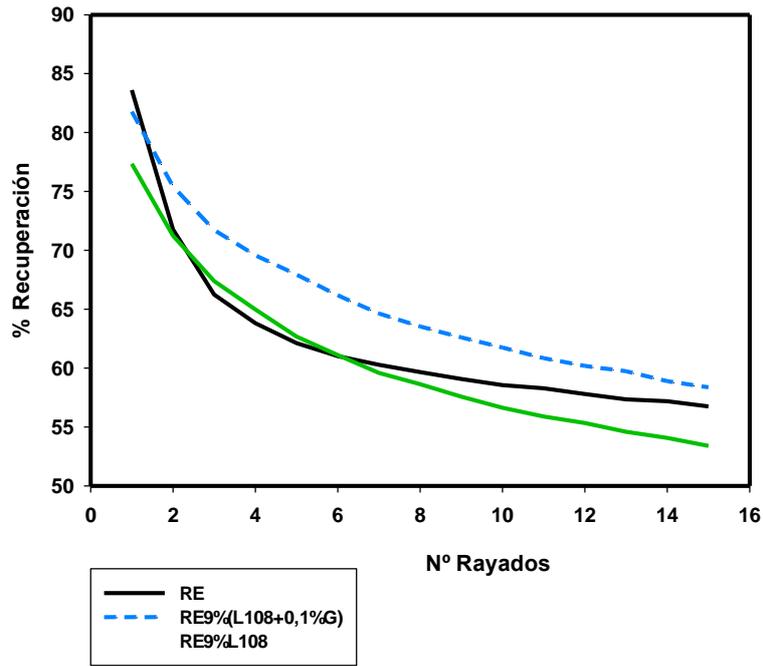


Figura 69- Representación gráfica del porcentaje de recuperación en los tres materiales

La resina RE+9%(L108+0,1%G) posee un coeficiente de fricción menor que RE+9%L108 gracias a la acción lubricante de este nanomaterial (figura 70). A pesar de la mayor rugosidad de RE, el COF obtenido es menor que los demás, como se explicará en el siguiente apartado.

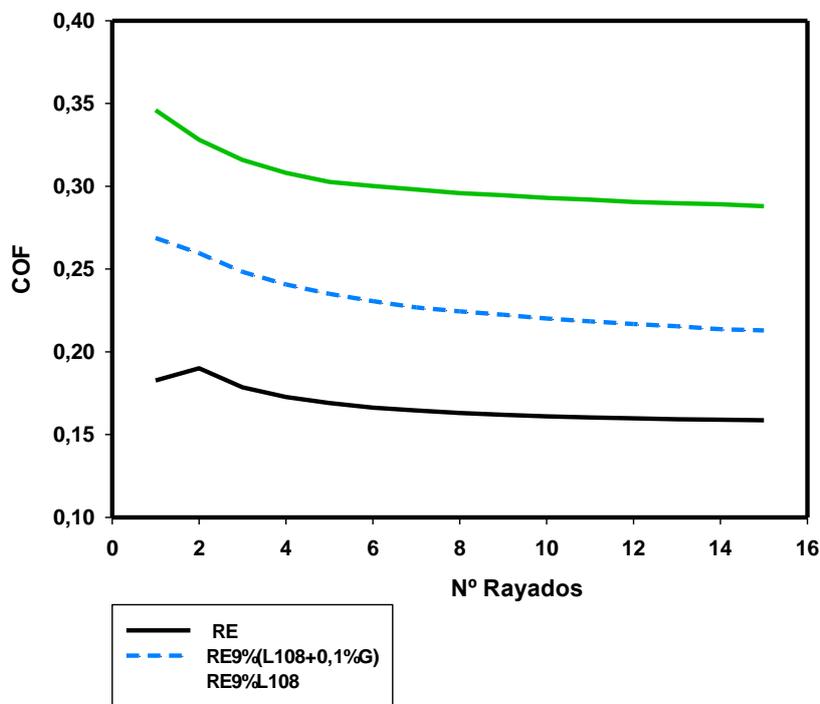


Figura 70- Representación gráfica del COF en los tres materiales

	Pd (μm)	Rd (μm)	% Recuperación	COF
RE	72,02 ($\pm 12,25$)	31,15 ($\pm 1,89$)	56,74 ($\pm 3,95$)	0,16 ($\pm 0,04$)
RE+9%L108	82,95 ($\pm 6,32$)	32,53 ($\pm 2,90$)	49,65 ($\pm 3,48$)	0,31 ($\pm 0,02$)
RE +9% (L108+0,1%G)	79,37 ($\pm 4,32$)	36,43 ($\pm 4,99$)	54,11 ($\pm 5,55$)	0,22 ($\pm 0,01$)

Tabla 15- Resultados de ensayo de Scratch

En general, los valores promedio para las resinas modificadas (RE+9%L108 Y RE+9%(L108+0,1%G) superan a los de la resina pura, lo que nos quiere decir que tienen una menor resistencia al desgaste y a la abrasión, además de una menor recuperación tras el esfuerzo.

5.12. [Estudio de la huella de rayado](#)

El análisis de la huella de rayado a través de microscopía electrónica de barrido se muestra a continuación.

RE

En la siguiente imagen (figura 71) correspondiente a la huella de multirrayado (15 rayados) a 5N de carga sobre resina epoxi se puede apreciar la presencia de poros.

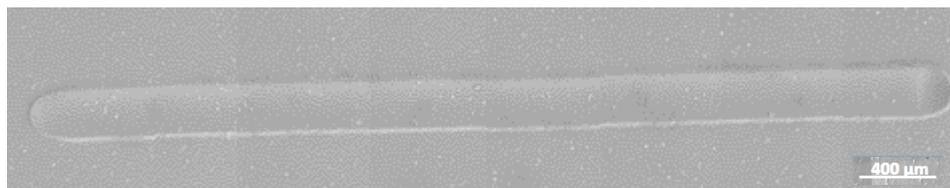


Figura 71- Huella de rayado RE

RE+9%(L108+0,1%G)

En este caso (figura 72), se puede apreciar la presencia de poros, además de aglomerados.



Figura 72- Huella de rayado RE+9%(L108+0,1%G)

RE+9%L108

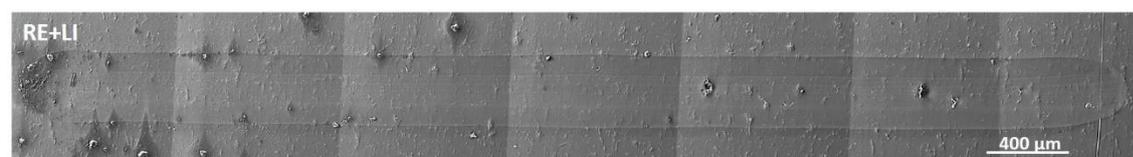


Figura 73- Huella de rayado RE+9%L108

Se puede apreciar cómo RE apenas tiene defectos superficiales. En cambio, RE+9%(L108+0,1%G) y RE+9%L108 sí cuentan con un mayor número de cavidades y defectos que afectan a su comportamiento tribológico. Estos resultados están en concordancia con los resultados de coeficiente de fricción obtenidos en el ensayo de multirrayado. Como se mencionaba con anterioridad, el coeficiente de fricción para el caso de las resinas modificadas es superior al obtenido para la resina epoxi pura. Esto puede deberse a los defectos superficiales de las muestras, que son más cuantiosos en las resinas modificadas, especialmente para RE+9%L108.

5.13. Perfilometría

Se analizaron y compararon las huellas obtenidas mediante tras el ensayo de Scratch para las diferentes resinas como se observa en la figura 74.

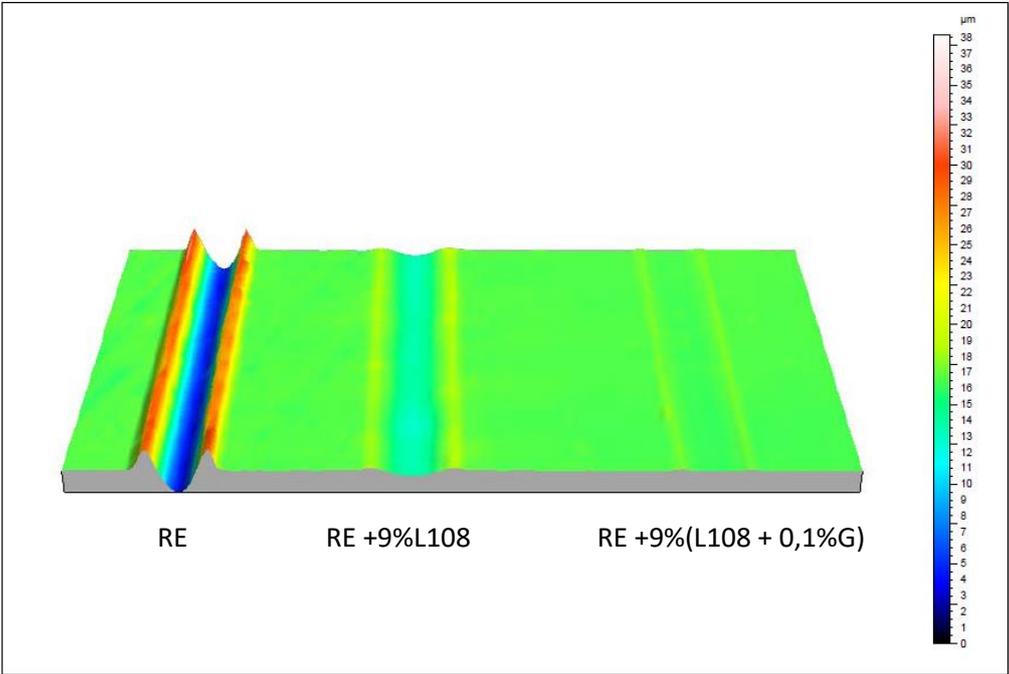


Figura 74- Representación gráfica de la huella del identador de multirrayado para los tres tipos de resina

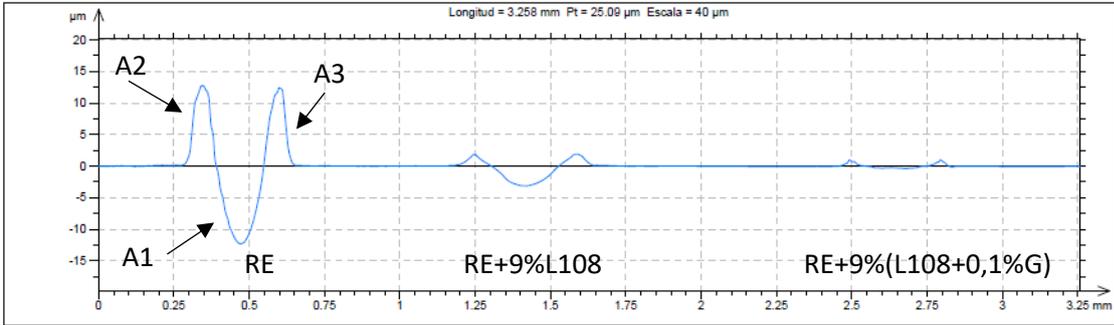


Figura 75- Visualización de la sección transversal

La suma $A1+A2+A3$ de la figura 75 se conoce como daño superficial y se recoge en la siguiente tabla:

	Daño superficial (μm^2)
RE	2.762,00 \pm 24,27
RE+9%L108	684,53 \pm 17,46
RE+9%(L108+0,1%G)	98,16 \pm 10,11

Tabla 16-Resultados de daño superficial

Se puede observar cómo el daño superficial es mayor en el caso de RE, seguido de RE+LI y RE+LI+G, ya que el líquido iónico posee características autoreparadoras.

5.14. [DMA](#)

Para el estudio de las propiedades dinámico-mecánicas, se ha empleado el equipo de DMA, obteniendo los siguientes resultados para el módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E'') y su relación ($\tan \delta$):

		Valores Promedio	Valores Promedio T^a ($^{\circ}\text{C}$)
RE	E' (MPa)	940,60	60,45
	E'' (MPa)	289,60	62,46
	Tan δ	1,156	70,89
RE+9%(L108+0,1%G)	E' (MPa)	717,30	44,51
	E'' (MPa)	281,70	39,95
	Tan δ	0,75	52,20
RE +9%L108	E' (MPa)	820,30	48,60
	E'' (MPa)	253,80	49,40
	Tan δ	1,00	62,20

Tabla 17- Resultados de ensayo DMA

Como se aprecia en la figura 76, E' decrece desde la zona vítrea hasta la elastomérica, ya que el aumento de la movilidad de las cadenas proporciona una mayor capacidad de deformación (efecto plastificante). Se puede comprobar que, a pesar del efecto fragilizante del grafeno, la resina que lo contiene cuenta con una curva de módulo de almacenamiento que se encuentra por debajo de la de RE+ 9%L108. Esto, a raíz del análisis TEM, puede explicarse gracias a que el grafeno no se encuentra uniformemente disperso, además de que el contenido de grafeno es reducido y su efecto fragilizante no es muy notable.

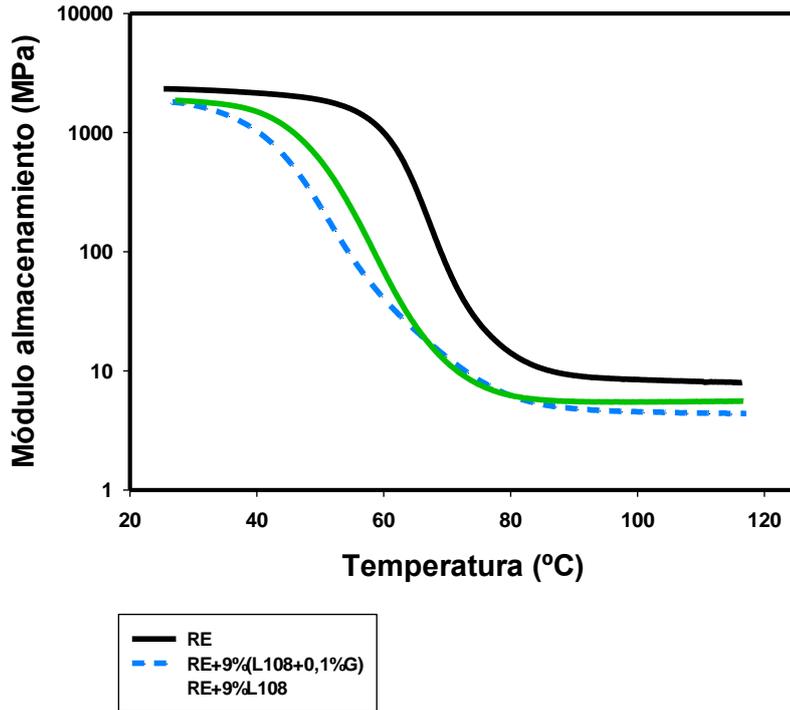


Figura 76- Representación del módulo de almacenamiento para los tres tipos de resina en función de la temperatura

E'' refleja la capacidad de convertir la energía mecánica en calor por fricción ante una tensión dada. Se puede observar que los picos para las resinas modificadas ocurren a una menor temperatura y con un valor más alto que la resina pura, esto último a excepción de RE+9%L108, que posee un valor menor (figura 77).

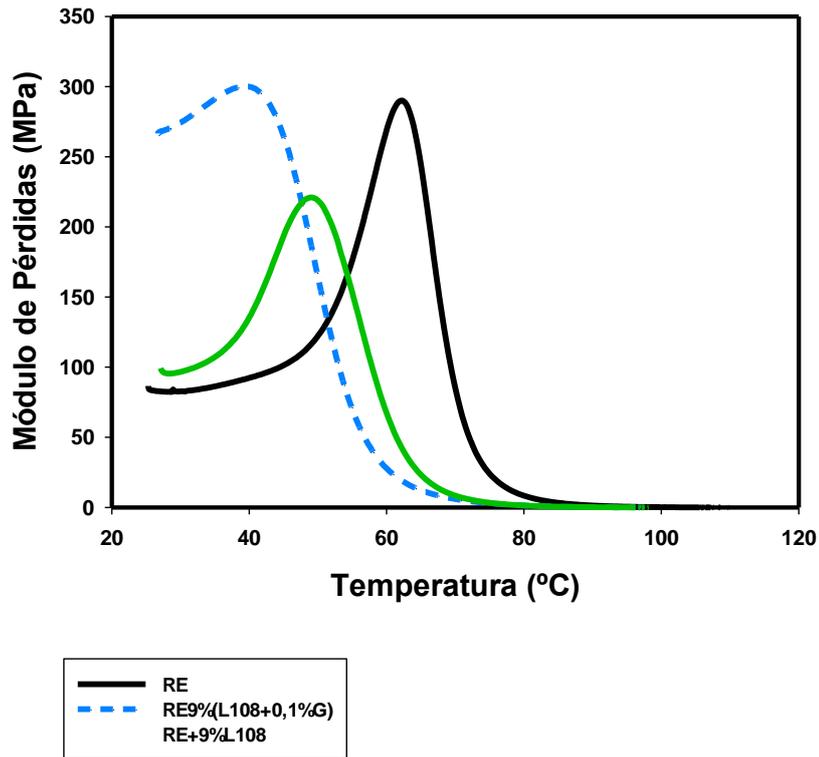


Figura 77- Representación del módulo de pérdidas para los tres tipos de resina en función de la temperatura

En cuanto a la tangente de pérdida, se puede observar que los picos de las probetas modificadas ocurren a una menor temperatura, además de obtenerse valores menores, lo que quiere decir que tiene una menor capacidad de disipar la energía mecánica en función de la temperatura. También se puede observar que la curva de RE+9%(L108 + 0,1%G) no es simétrica, a excepción de las demás, algo que se puede explicar gracias a la acumulación de grafeno en determinadas zonas, haciendo del material un material poco homogéneo, según hemos visto en las micrografías del TEM (figura 78).

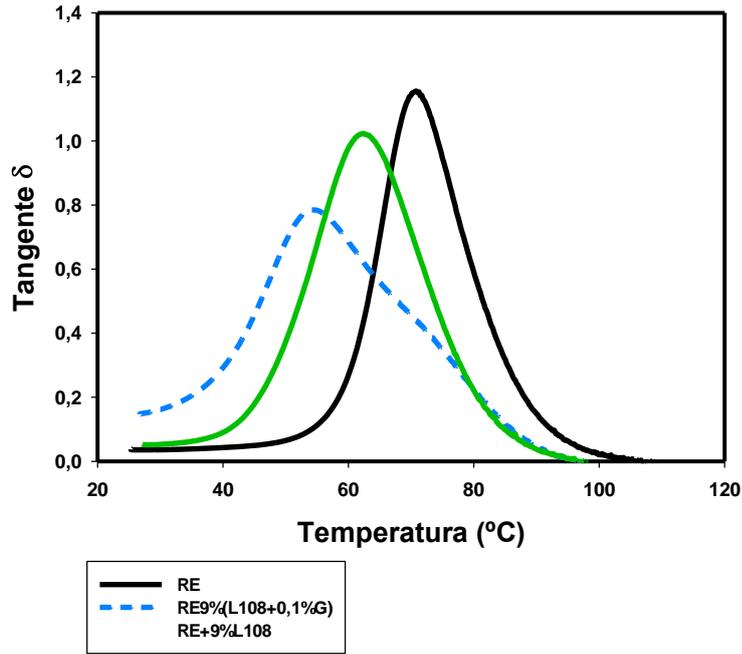


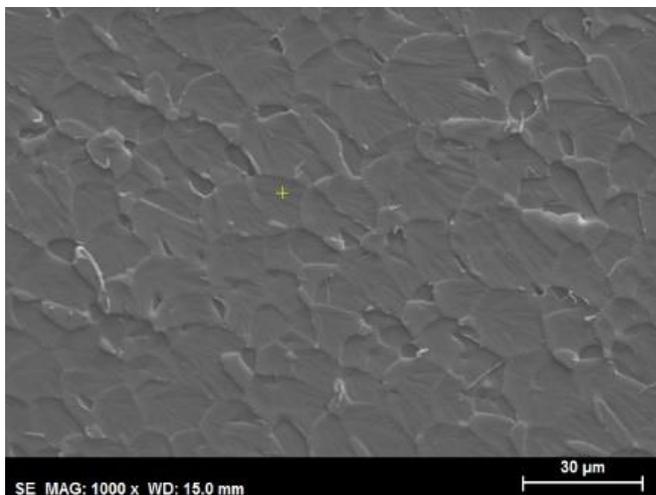
Figura 78- Representación de $\tan\delta$ para los tres tipos de resina en función de la temperatura

A raíz de esto, se puede comprobar que todos los parámetros de la resina epoxi modificada son menores que los de la resina epoxi pura y se alcanzan a menores temperaturas.

5.15. [Estudio de la superficie de fractura tras criogenización](#)

Por otra parte, se ha intentado confirmar la presencia de Flúor en el nuevo nanocomposite de RE+9%(L108+0,1%G) estudiando la sección transversal de la probeta tras criofractura. Para ello, se ha criogenizado la muestra con N₂ líquido y se ha fracturado. Posteriormente, la muestra se ha recubierto con Platino para hacerla conductora y se ha estudiado mediante SEM y EDX.

De esta manera, en la resina RE:



Elemento	%w/w
Carbono	88.99
Oxígeno	8.64
Flúor	0
Platino	2.37

Figura 79- Detalle del punto de análisis de RE

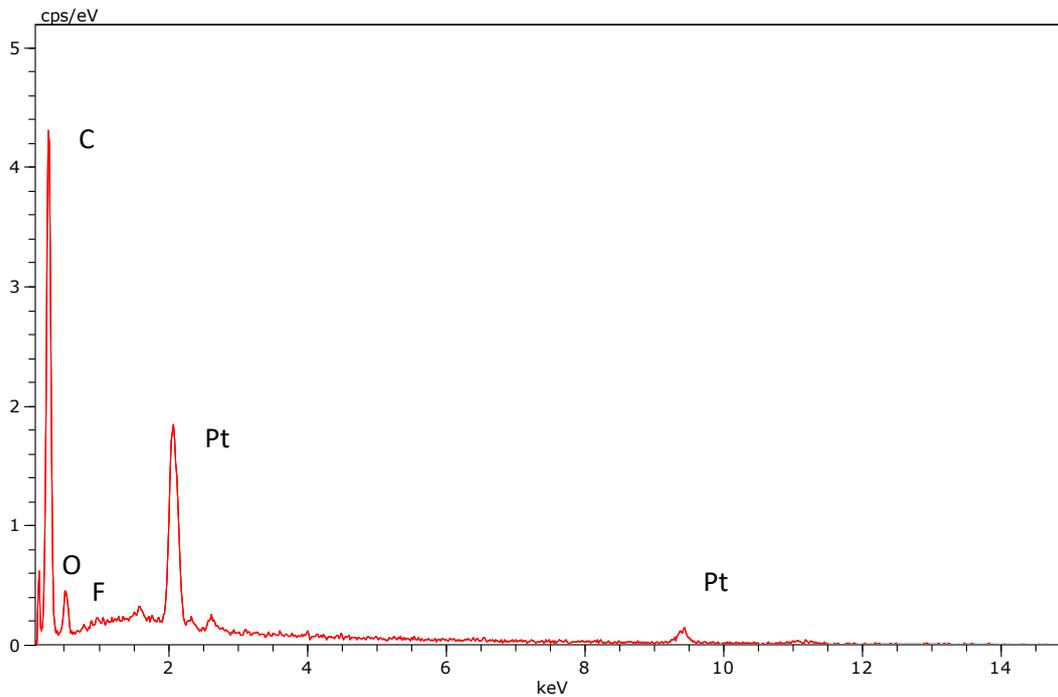
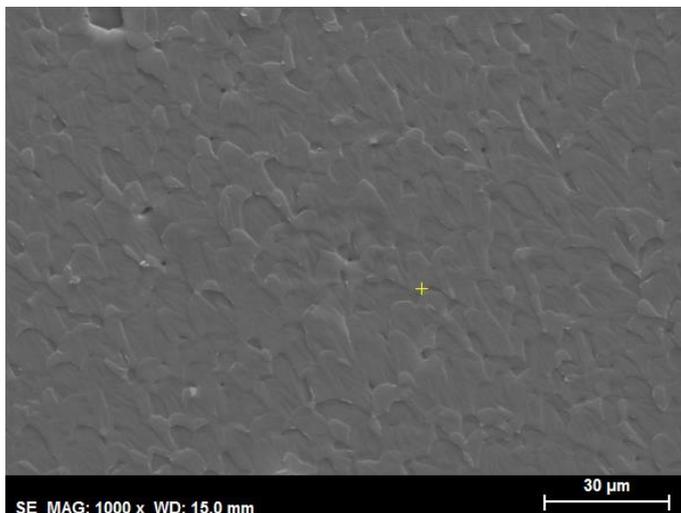


Figura 80- Análisis elemental RE

La presencia de flúor es nula, como era de esperar, ya que no presenta líquido iónico. El Pt es debido al recubrimiento y el C es el propio de la matriz epoxi.

Y en la resina RE+9%(L108+0,1%G):



Elemento	%w/w
Carbono	85.76
Oxígeno	9.78
Flúor	2.22
Platino	2.23

Figura 81- Detalle del punto de análisis RE+9%(L108+0,1%G)

Según la figura 82, podemos concluir que sí hay presencia de flúor en la matriz de resina en el interior de la resina debido a la presencia de líquido iónico.

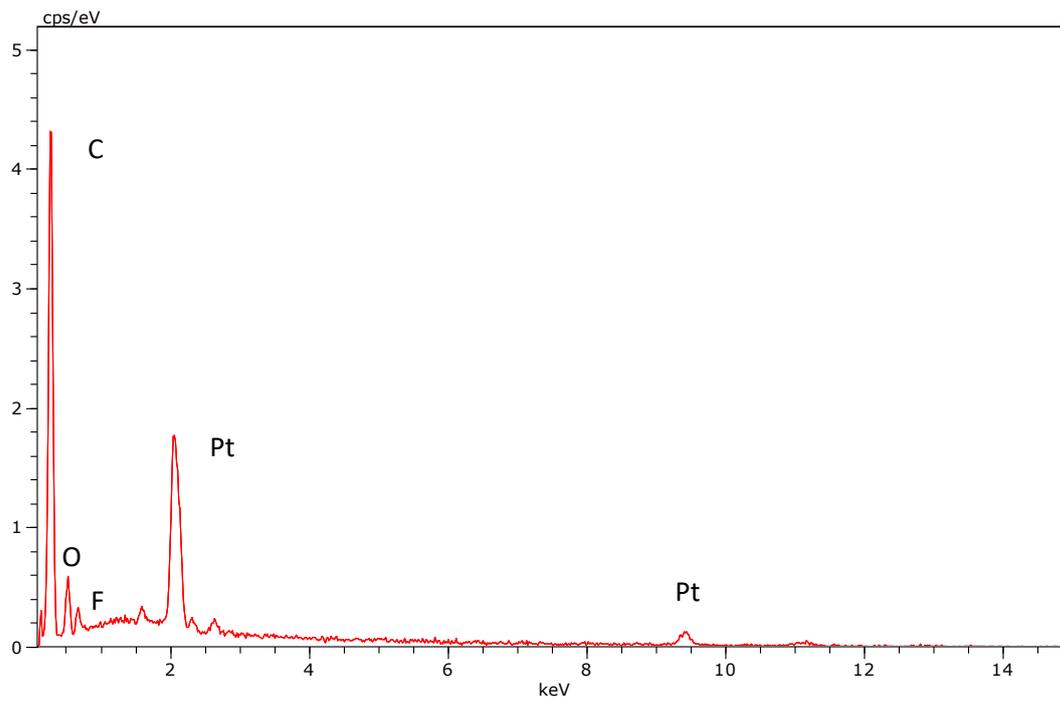


Figura 82- Análisis elemental RE+9%(L108+0,1%G)

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas del estudio de las características de la resina RE con respecto a RE+9%(L108+0,1%G) y RE+9%L108 son las siguientes:

1. En cuanto a propiedades mecánicas, la adición de LI o LI + G supone una disminución de la tensión máxima y última, además del módulo de Young, por el efecto plastificante del LI.
2. La superficie de fractura demuestra que la ruptura de las probetas fue frágil en todos los casos, además de permitir la observación de la porosidad. Esta porosidad era mayor en RE+9%(L108+0,1%G).
3. La temperatura de transición vítrea y la dureza disminuyen en el caso de RE+9%(L108+0,1%G) y RE+9%L108 debido a la acción del líquido iónico.
4. La adición de líquido iónico y grafeno supone un aumento de la temperatura de degradación con respecto a la resina epoxi pura, por lo que el nanocomposite es más estable térmicamente.
5. Los procesos de curado se ven favorecidos por la presencia de nanofases y LI, ya que se obtienen valores menores de entalpía residual de curado para RE+9%(L108+0,1%G) y RE+9%L108.
6. Mediante el TEM, se pudo detectar la presencia no homogénea del grafeno en la matriz epoxi.
7. La profundidad de rayado es mayor en RE+9%L108, por la presencia de LI. Cuando se adiciona grafeno, esta profundidad disminuye aún más debido a su efecto reforzante.
8. Lo que respecta a las propiedades dinámico-mecánicas, se produce una disminución de los módulos de almacenamiento, pérdidas y tangente de delta en RE+9%(L108+0,1%G) y RE+9%L108 por el efecto plastificante del líquido iónico y a la distribución no homogénea de grafeno.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Disponible en la web: <http://www.losadhesivos.com/definicion-de-polimero.html> a 10-4-2017
- [2] Disponible en la web: <https://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero> a 13-4-2017
- [3] Disponible en la web: <http://cienciadelosmateriales.weebly.com/ventajas-y-desventajas.html> a 15-4-2017
- [4] Disponible en la web: <https://www.bricoblog.eu/todo-sobre-las-resinas-epoxi-o-poliepoxido/> a 12-4-2017
- [5] Disponible en la web: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/resina-epoxi.html> a 11-4-2017
- [6] Disponible en la web: https://es.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADquido_i%C3%B3nico a 18-4-2017
- [7] Disponible en la web: http://www.divergencias.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=231:¿ue-son-los-liquidos-ionicos&catid=114:ciencia-y-tecnologia&Itemid=362 a 17-4-2017
- [8] Disponible en la web: <http://patentados.com/patente/liquidos-ionicos-proticos/> a 17-4-2017
- [9] Disponible en la web: http://www.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/37/32/ES-2373298_A1.pdf a 16-4-2017
- [10] Disponible en la web: <http://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/1745/ali.pdf?sequence=1> a 19-4-2017
- [11] Disponible en la web: <http://www.infografeno.com/> a 20-4-2017
- [12] Disponible en la web: <https://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno> a 21-4-2017
- [13] Disponible en la web: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_grafito#Reducci.C3.B3n_de_Grafeno a 23-4-2017
- [14] Disponible en la web: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/> a 24-4-2017
- [15] Disponible en la web: <http://www3.ubu.es/ubuinvestiga/?p=1936> a 22-4-2017
- [16] Disponible en la web: <https://www.iit.comillas.edu/pfc/resumenes/519354934d056.pdf> a 2-5-2017
- [17] Disponible en la web: <http://www.infografeno.com/aplicaciones-del-grafeno> a 6-5-2017

- [18] Disponible en la web: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/19333/6/TFM%20Perez%20Mas.pdf> a 8-3-2017
- [19] Disponible en la web: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_6.html a 8-3-2017
- [20] Disponible en la web: <http://web.udlap.mx/tsia/files/2015/05/TSIA-81-Franco-Vega-et-al-2014.pdf> a 10-3-2017
- [21] Disponible en la web: <http://www.moldesymatrices.com/GRAFENO-nuevo material de alta tecnologia.html> a 10-3-2017
- [22] Disponible en la web: <https://johanfo.wordpress.com/2010/04/11/las-formas-alotropicas-del-carbono/> a 10-3-2017
- [23] Disponible en la web: <https://elrincondemaxwell.wordpress.com/2015/09/30/introduccion-a-las-formas-alotropicas-del-carbono/> a 12-5-2017
- [24] Disponible en la web: <http://blogthinkbig.com/la-nueva-tecnica-de-producir-grafeno-es-100-veces-mas-barata/> a 12-5-2017
- [25] Disponible en la web: <https://www.industriaquimica.es/articulos/20141002/produccion-grafeno> a 11-5-2017
- [26] “Síntesis y caracterización de materiales grafénicos”. Tesis doctoral Cristina Botas Velasco. Universidad de Oviedo, 2013.
- [27] “Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones”. Tesis doctoral María Jesús Fernández Merino. Universidad de Oviedo, 2013.
- [28] H. Belofsky, *Plastics: Product Design and Process Engineering*, Hanser Publishers ed., 1995.
- [29] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Chapman & Hall ed., 1998.
- [30] *Engineered materials handbook, Vol II: Engineering plastics*, ASM International ed., 1998.
- [31] N. Prileschajew, Oxydation of the unsaturated connection by means of organic superoxide. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1909, 42, 4811-4815.
- [32] E. P. Plueddemann, “Reminiscing on silane coupling agents”. *Journal of Adhesion Science and Technology* 1991, 5, 261-277.
- [33] S.B. Lee; H. J. Lee; I. K. Hong, “Diluent filler particle size effect for thermal stability of epoxy type resin”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012, 18, 635-641.
- [34] S. Sprenger, “Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review”. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 130, 1421-1428.

- [35] F. L. Jin; S. J. Park, "Thermal properties and toughness performance of hyperbranched polyimide-modified epoxy resins". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006, *44*, 3348-3356.
- [36] F. L. Jin; X. Li; S. J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, *29*, 1-11.
- [37] S. J. Tucker; B. Fu; S. Kar; S. Heinz; J. S. Wiggins, "Ambient cure POSS-epoxy matrices for marine composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, *41*, 1441-1446.
- [38] F. L. Jin; S. J. Park, "Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites". *Polymer Degradation and Stability* 2012, *97*, 2148-2153.
- [39] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and O. Hortacsu, "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, pp. 150-180, 2007.
- [40] M. J. Earle and K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, pp. 1391-1398, 2000.
- [41] C. Chiappe; C. S. Pomelli, "Point-functionalization of ionic liquids: An overview of synthesis and applications". *European Journal of Organic Chemistry* 2014, 6120-6139.
- [42] A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McClesky, and G. A. Baker, "The large-scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids (vol 9, pg 449, 2007)," *Green Chemistry*, vol. 9, pp. 809-809, 2007.
- [43] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, "The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals," *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, vol. 1999, pp. 2133-2139, 1999.
- [44] B. Jastorff, K. Molter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, *et al.*, "Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products," *Green Chemistry*, vol. 7, pp. 362-372, 2005.
- [45] M. Palacio; B. Bhushan, "A review of ionic liquids for green molecular lubrication in Nanotechnology". *Tribology Letters* 2010, *40*, 247-268.
- [46] T. Umecky, M. Kanakubo, and Y. Ikushima, "Effects of alkyl chain on transport properties in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 119, pp. 77-81, 2005.
- [47] J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L. M. Varela, *et al.*, "Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids - Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher behavior," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 242, pp. 141-146, 2006.
- [48] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, and H. Weingartner, "How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by

microwave dielectric spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 17028-17030, 2005.

[49] H. Olivier, "Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 146, pp. 285-289, 1999.

[50] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts," *Inorganic Chemistry*, vol. 35, pp. 1168-1178, 1996.

[51] M. H. Yao; Y. M. Liang; Y. Q. Xia; F. Zhou, "Bisimidazolium ionic liquids as the highperformance antiwear additives in poly (ethylene glycol) for steel-steel contacts. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009, 1, 467-471.

[52] J. Qu; J. J. Truhan; S. Dai; H. Luo; P. J. Blau, "Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives". *Tribology Letters* 2006, 22, 207-214.

[53] W. Morales; K. W. Street; V. R. Koch; R. M. Richard; Asme, "Evaluation of vapor pressure and ultra-high vacuum tribological properties of ionic liquids (2) mixtures and additives". In *Proceedings of the Stle/ASME International Joint Tribology Conference 2008* ASME: 2009; pp 201-203.

[54] H. Kamimura; I. Minami; S. Mori, "Tribological properties of ionic liquids as new Lubricants". *Journal of Japanese Society of Tribologists* 2005, 50, 208-213.

[55] M. F. Fox; M. Priest, "Tribological properties of ionic liquids as lubricants and additives. Part 1: synergistic tribofilm formation between ionic liquids and tricresyl phosphate". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology* 2008, 222, 291-303.

[56] M. Galiński; A. Lewandowski; Stępnia, I., "Ionic liquids as electrolytes". *Electrochimica Acta* 2006, 51, 5567-5580.

[57] K. O. Evans, "Room-temperature ionic liquid cations act as short-chain surfactants and disintegrate a phospholipid bilayer (vol 274, pg 11, 2006)," *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 286, pp. 145-145, 2006.

[58] C. B. Jones, R. Haiges, T. Schroer, and K. O. Christe, "Oxygen-balanced energetic ionic liquid," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, pp. 4981-4984, 2006.

[59] T. Torimoto; T. Tsuda; T-i. Okazaki; Kuwabata, S. "New frontiers in materials science opened by ionic liquids". *Advanced Materials* 2010, 22, 1196-1221.

[60] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, and K. Asaka, "Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141, pp. 179-186, 2009.

- [61] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, and Y. Deng, "Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis," *Chemistry - A European Journal*, vol. 11, pp. 5279-5288, 2005.
- [62] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, "Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, pp. 3428-3430, 2003.
- [63] N. Birbilis, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4496-4504, 2007.
- [64] E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, *et al.*, "Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope," *Nature*, vol. 447, pp. 979-981, 2007.
- [65] D. Wei, C. Kvarnström, T. Lindfors, and A. Ivaska, "Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 206-210, 2007.
- [66] J.-C. Chiu, C.-M. Chang, J.-W. Lin, W.-H. Cheng, Y.-F. Lan, and J.-J. Lin, "High electromagnetic shielding of multi-wall carbon nanotube composites using ionic liquid dispersant," in *58th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008)*, Lake Buena Vista, FL, USA, 2008, pp. 427-430.
- [67] Q. M. Lu, H. Z. Wang, C. F. Ye, W. M. Liu, and Q. J. Xue, "Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact," *Tribology International*, vol. 37, pp. 547-552, 2004.
- [68] A. E. Jiménez and M. D. Bermúdez, "Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures," *Tribology Letters*, vol. 26, pp. 53-60, 2007.
- [69] A. E. Jiménez and M. D. Bermúdez, "Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact," *Tribology Letters*, vol. 33, pp. 111-126, 2009.
- [70] J. Dupont, "On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids". *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2004, 15, 341-350.
- [71] P. A. Hunt; C. R. Ashworth; R. P. Matthews, "Hydrogen bonding in ionic liquids". *Chemical Society Reviews* 2015, 44, 1257-1288.
- [72] F. Zhou; Y. Liang; W. Liu, "Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering Applications". *Chemical Society Reviews* 2008, 38, 2590-2599.
- [73] S. Varghese, A. Lele, and R. Mashelkar, "Metal-ion-mediated healing of gels," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 44, pp. 666-670, 2006.

- [74] N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, and C. Barner-Kowollik, "Current Trends in the Field of Self-Healing Materials," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, pp. 131-143, 2012.
- [75] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 5424-5430, 2010.
- [76] Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, and K. Matyjaszewski, "Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 50, pp. 1660-1663, 2011.
- [77] X. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, *et al.*, "A thermally re-mendable cross-linked polymeric material," *Science*, vol. 295, pp. 1698-1702, 2002.
- [78] T. Ono, T. Nobori, and J. M. Lehn, "Dynamic polymer blends - component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature," *Chemical Communications*, pp. 1522-1524, 2005.
- [79] S. R. Trenor; A. R. Shultz; B. J. Love; T. E. Long, Coumarins in polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds. *Chemical Reviews* 2004, 104, 3059- 3078.
- [80] K. Yao; F. E. H. Tay; W. G. Zhu, "Self-mending of microcracks in barium titanate glass ceramic thin films with high dielectric constant". *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85, 496-498.
- [81] S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyes, L. Humberstone, and P. T. Curtis, "A smart repair system for polymer matrix composites," *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, pp. 1767-1776, 2001.
- [82] P. A. Cox, "The elements, their origin, abundance and distribution". *Journal of Chemical Education* 1991, 240, 339.
- [83] G. Bystrzejewska-Piotrowska; J. Golimowski; P. L. Urban, "Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management". *Waste Management* 2009, 29, 2587-2595.
- [84] J. Lee; L. Tao; Y. Hao; R. S. Ruoff; D. Akinwande, "Embedded-gate graphene transistors for high-mobility detachable flexible nanoelectronics". *Applied Physics Letters* 2012, 100, 152104.
- [85] H. K. Chae; D. Y. Siberio-Perez; J. Kim; Y. Go; M. Eddaoudi; A. J. Matzger; M. O'Keeffe; O. M. Yaghi, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals". *Nature* 2004, 427, 523-527.
- [86] C. Lee; X. Wei; J. W. Kysar; J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science* 2008, 321, 385-388.

- [87] R. R. Nair; P. Blake; A. N. Grigorenko; K. S. Novoselov; T. J. Booth; T. Stauber; N. M. R. Peres; A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science* 2008, 320, 1308-1308.
- [88] S. Park; R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes". *Nature Nanotechnology* 2009, 4, 217-224.
- [89] S. Stankovich; R. D. Piner; X. Chen; N. Wu; S. T. Nguyen; R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)". *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 155-158.
- [90] V. H. Pham; Y. W. Ha; S. H. Kim; H. T. Jeong; M. Y. Jung; B. S. Ko; Y. J. Hwang; J. S. Chung, "Synthesis of epoxy encapsulated organoclay nanocomposite latex via phase inversion emulsification and its gas barrier property". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20, 108-112.
- [91] P. W. Sutter; J. I. Flege; E. A. Sutter, "Epitaxial graphene on ruthenium". *Nature Materials* 2008, 7, 406-411.
- [92] M. D. Avilés, N. Saurín, T. Espinosa, J. Sanes, J. Arias-Pardilla, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, "Self-lubricating, wear resistant protic ionic liquid-epoxy resin" *eXPRESS Polymer Letters Vol.11, No.3 (2017) 219–229*.
- [93] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. Mcewen, "Thermal properties of imidazolium ionic liquids," *Thermochimica Acta*, vol. 357-358, pp. 97-102, 2000.
- [94] "Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales". Tesis doctoral Noelia Saurín Serrano. Universidad Politécnica de Cartagena, 2016.