



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Preparación y caracterización de nuevos nanocomposites de óxido de grafeno modificado con líquido iónico

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Álvaro Garrido Guillamón

Directores: Dr. José Sanes Molina

Dra. María Dolores Bermúdez Olivares



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, 23 Julio 2018

Agradecimientos

Como es evidente, estos cuatro años de duro trabajo y esfuerzo a lo largo de la carrera, se hubieran hecho mucho más duros de no haber sido por el apoyo incondicional de muchas personas de mi círculo personal que estaban ahí tanto en los momentos alegres como en los tristes, relacionados con el grado.

En primer lugar, agradecer a toda la gente que he conocido a lo largo de la carrera, sobre todo con los que mayor trato personal he tenido, por haber compartido estos momentos de estudios, convivencias, fiestas, deporte y bajones. También a los profesores que he tenido muy puntualmente en la carrera agradecer su vocación por enseñar, ayudar y hacer que los alumnos aprendamos de la manera más eficiente y estando disponibles para consultas y cualquier tipo de ayudas. Y un poco también agradecer ahora a tiempo pasado, a los otros profesores que no lo ponen nada fácil, porque esos momentos de frustración con algunas asignaturas, hace que haya aprendido a sobreponerme en esos momentos difíciles.

A parte de esos amigos que me llevo de la carrera, como no, también los amigos de toda la vida, que el simple hecho de preguntar como había salido un examen, o que tal llevas la carrera en general hacia que te dieran quizá el suspiro que se necesita en momentos de exámenes más exigentes. Y lo más importante, hacen que la cabeza desconecte de los temas de la universidad realizando diversos planes de ocio.

Al igual que mis abuelos que aún me quedan y que espero que duren mucho, que cada vez que los visito, me preguntan y se les pone una sonrisa en la cara al decirle que todo va bien en Cartagena.

A mis compañeros que me han ayudado a realizar este Trabajo Fin de Grado y que hacían más amenas las horas dedicadas a él. Y como no, a los Doctores José Sanes y María Dolores Bermúdez, directores del trabajo que me han ayudado en todo lo que me ha sido necesario tanto académicamente como personalmente. Considero que una de las mejores decisiones que he tomado a lo largo de la carrera, fue elegirlos a ellos para desarrollar este trabajo por transmitirme su tranquilidad y trabajo a lo largo de las adversidades y grandes problemas que han surgido desde Febrero cuando comenzamos a operar hasta la reciente finalización del mismo.

Por último y más importante, agradecer a mis padres y hermano, las charlas que les he dado a lo largo de estos cuatro años, en momentos de frustración, de alegrías y de estrés. Además, del gran esfuerzo económico que supone una carrera viviendo fuera del domicilio familiar. Pero pueden estar muy tranquilos, porque los he aprovechado al máximo tanto académica como personalmente ayudándome a madurar más como persona. A toda esa gente y algunos más que me quedo en el tintero por no poder nombrarlos a todos, simplemente: Gracias.

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a los Grupos y Unidades de Excelencia Científica 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, “Study of New Materials, Surfaces and Interfaces in Tribology and Surface Engineering”.

Índice

Abreviaturas y Símbolos	i
1. Introducción	1
1.1. Matrices poliméricas	1
1.2. Nanocomposites poliméricos	3
1.3. Nanoestructuras de carbono	5
1.3.1. Grafeno y derivados como refuerzos de nanocomposites	5
1.3.1.1. Propiedades del grafeno	7
1.3.1.2. Síntesis del grafeno	7
1.3.1.3. Óxido de grafeno	10
1.3.1.4. Óxido de grafeno reducido	11
1.4. Líquidos iónicos	13
1.4.1. Propiedades	14
1.4.2. Estructura	15
1.4.3. Aplicaciones	16
1.4.4. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos	18
1.5. Nanocomposites reforzados con grafeno	20
1.5.1. Nanocomposites híbridos de grafeno	21
1.5.1.1. Nanocompuestos híbridos de grafeno/LI	22
1.6. Métodos de preparación de nanocomposites	23
1.6.1. Método de polimerización in-situ	24
1.6.2. Método de mezcla en disolución	25
1.6.3. Método de mezcla en fase fundida	26
1.7. Procesado de nanocomposites mediante extrusión	27
1.7.1. Estudio de las variables y optimización del proceso	29
1.7.2. Diseño de experimentos	30
1.7.3. Método de Taguchi & ANOVA	32
1.8. Propiedades de los nanocomposites de grafeno	35
1.8.1. Propiedades térmicas	35
1.8.1.1. Temperatura de transición vítrea	36
1.8.1.2. Estabilidad térmica	36
1.8.2. Propiedades dinamo-mecánicas	37
2. Objetivos	39

3. Materiales y Métodos Experimentales	40
3.1. Materiales utilizados en la experimentación	40
3.1.1. Poliestireno.....	40
3.1.1.1. Propiedades del poliestireno.....	41
3.1.2. Polimetilmetacrilato	42
3.1.2.1. Propiedades del polimetilmetacrilato	42
3.1.3. Grafeno.....	43
3.1.4. Tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio	46
3.2. Equipos empleados en la experimentación	47
3.2.1. Equipos empleados para la preparación de muestras	47
3.2.1.1. Ultrasonidos	47
3.2.1.2. Molino ultracentrífugo.....	47
3.2.1.3. Estufa de vacío	48
3.2.1.4. Micro-extrusora	49
3.2.1.4.1. Configuración del husillo	51
3.2.2. Equipos empleados en técnicas de caracterización y ensayo.....	54
3.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	54
3.2.2.2. Analizador termogravimétrico (TGA)	55
3.2.2.3. Analizador dinamo-mecánico (DMA).....	55
3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR).....	57
3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman	57
3.2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	58
3.2.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	59
3.2.2.8. Difractómetro de rayos X.....	59
3.3. Procedimiento experimental	60
3.3.1. Obtención de la nanofase híbrida GO-LI.....	61
3.3.2. Calibración del sistema de alimentación de material.....	61
3.3.3. Establecimiento de dos perfiles de temperaturas de extrusión	63
3.3.4. Cálculo de los valores de energía mecánica específica (SEM).....	66
3.3.5. Control de la temperatura del baño.....	67
3.3.6. Diseño de experimentos	68
3.3.7. Extrusión de muestras de polímero puras y de los distintos nanocomposites	69
3.3.8. Procedimiento de purga del extrusor	70
3.3.9. Caracterización térmica	71
3.3.9.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	71
3.3.9.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	73
3.3.10. Análisis dinámico-mecánico	73

4. Discusión de resultados	77
4.1. Caracterización de las nanofases utilizadas	77
4.1.1. Difracción de rayos X.....	77
4.1.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	78
4.1.3. Termogravimetría (TGA)	80
4.1.4. Espectroscopía Raman.....	81
4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	82
4.1.6. Morfología.....	84
4.2. Procesabilidad de los polímeros puros mediante micoextrusión	85
4.2.1. Calibración del caudal de alimentación.....	86
4.2.1.1. Resultados para poliestireno (PS)	86
4.2.1.2. Resultados para polimetilmetacrilato (PMMA)	87
4.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad.....	87
4.2.2.1. Procesabilidad del poliestireno (PS).....	88
4.2.2.1.1. Perfil de baja temperatura	88
4.2.2.1.2. Perfil de alta temperatura	89
4.2.2.2. Procesabilidad del polimetilmetacrilato (PMMA)	92
4.2.2.2.1. Perfil de baja temperatura	92
4.2.2.2.2. Perfil de alta temperatura	93
4.2.3. Estimación de los valores de energía mecánica específica mínima y máxima (SEM) para cada polímero	94
4.2.3.1. Poliestireno	95
4.2.3.2. Polimetilmetacrilato	95
4.3. Extrusión de las muestras de polímeros puros y de sus distintos nanocomposites	95
4.3.1. Extrusión de las muestras de poliestireno puro y de los distintos nanocomposites.....	96
4.3.2. Extrusión de las muestras de polimetilmetacrilato puro y de los distintos nanocomposites.....	97
4.4. Resultados del análisis térmico	98
4.4.1. Resultados del análisis térmico PS.....	98
4.4.2. Resultados del análisis térmico PMMA	99
4.5. Resultados de los ensayos DMA	100
4.5.1. Resultados DMA muestras extruidas de PS.....	100
4.5.2. Resultados DMA muestras extruidas de PMMA	101
4.6. Análisis estadístico	101
4.6.1. Muestras extruidas de PS	103
4.6.1.1. Efecto de las variables de proceso en las propiedades térmicas	103
4.6.1.2. Efecto de las variables de proceso en las propiedades dinámico-mecánicas	108

4.6.2. Muestras extruidas de PMMA.....	117
4.6.2.1. Efecto de las variables de proceso en las propiedades térmicas.....	117
4.6.2.2. Efecto de las variables de proceso en las propiedades dinámo-mecánicas.	120

5. Conclusiones.....	126
-----------------------------	------------

6. Bibliografía.....	128
-----------------------------	------------

Abreviaturas y Símbolos

ABS	Caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno
AILs	Líquidos iónicos apróticos
ANOVA	Análisis de varianza
CVD	Deposición química en fase vapor
DMA	Análisis dinamo-mecánico
DMC	Cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio
DOE	Diseño de experimentos
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GCA	Dispositivo de enfriamiento con gas
GO	Óxido de grafeno
GO-LI	Nanofase híbrida de óxido de grafeno con líquido iónico
GO-NTCM	Nanofase híbrida de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple
GPPS	Poliestireno de uso general
HDPE	Polietileno de alta densidad
HOPG	Grafito pirolítico de alto ordenamiento
L/D	Relación longitud/diámetro
LDPE	Polietileno lineal de baja densidad
LIs	Líquidos iónicos.
MMT	Montmorillonita
MRF	Índice de fluidez
NTC	Nanotubos de carbono
NTCM	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OA	Matriz ortogonal
OMIMBF4	Tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio
PA6	Poliamida 6
PANI	Polianilina
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEO	Poli(óxido de etileno)
PET	Poli(etilenterftalato)
PI	Poliimida
PILs	Líquidos iónicos próticos
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVA	Poli(acetato de vinilo)
PVC	Policloruro de vinilo
PVOH	Poli(alcohol vinílico)
rGO	Óxido de grafeno reducido
RSM	Diseños de superficie de respuesta

RTIL	Líquidos iónicos a temperatura ambiente
SAN	Estireno acrilonitrilo
SBR	Caucho de estireno-butadieno
SiC	Carburo de silicio
SME	Energía mecánica específica
S/N	Señal/Ruido
tan δ	Factor de pérdida
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico.
TPU	Poliuretano termoplástico
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difractómetro de rayos X
ZnO	Óxido de cinc
% NF	Porcentaje de nanofase utilizada.

I. Introducción

1. Introducción

Los materiales poliméricos tienen y tendrán grandes oportunidades tecnológicas en áreas como la Energía, Medio Ambiente y Transporte. En la próxima década se desarrollarán nuevos polímeros para la fabricación de pantallas enrollables (electrónica flexible), polímeros nanoestructurados que en combinación con otros materiales se emplearán como nanosensores y materiales con respuesta a estímulos y nuevos nanocomposites de matriz polimérica para su empleo masivo en el transporte (aeronáutica, trenes, automoción...), en sistemas de producción de energía (aerogeneradores) o en aplicaciones biomédicas [1-3].

Para lograr nuevos materiales con propiedades mejoradas es necesario conocer las relaciones que existen entre la disposición de sus átomos, iones o moléculas que lo constituyen y sus propiedades finales. Así, el concepto de combinar varios materiales es uno de los enfoques más exitoso para lograr nuevos materiales compuestos con la mayor eficiencia en propiedades y rentabilidad.

Un material compuesto es un material que consta de la unión de dos materiales de distinta naturaleza para conseguir propiedades combinadas, mejoradas o nuevas, respecto a la de los materiales originales. Uno de los materiales recibe el nombre de matriz (metal, cerámico o polímero), y el otro, el de refuerzo [4].

A este respecto, unos de los materiales más utilizados como matrices para obtener materiales compuestos son los polímeros, debido a sus propiedades intrínsecas [5, 6], como es una amplia disponibilidad e infinidad de estructuras poliméricas posibles; baja densidad, son fáciles de procesar y con bajo consumo energético; económicos; y lo más importante, amplio espectro de propiedades específicas: conductores y aislantes, transparentes y opacos, flexibles y rígidos, impermeables y permeables, e incluso pueden llegar a tener una resistencia comparable a la de los metales.

1.1. Matrices poliméricas

Los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [7]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas.

Sin embargo, entre algunas de las principales limitaciones que presentan, cabe señalar su baja temperatura de servicio, alta inflamabilidad, baja resistencia a la deformación por fluencia, su escasa resistencia a la abrasión y al desgaste y su poca resistencia a la degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Las matrices poliméricas pueden obtenerse con una composición ajustada y controlada, de manera que pueden exhibir un amplio espectro de propiedades fisicoquímicas para aplicaciones muy diferentes, incluyendo hidrofobicidad controlada, ionización, cristalinidad, transparencia, tenacidad, resistencia, densidad, conductividad y degradabilidad.

Los materiales poliméricos admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende a su comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales. Así encontramos los elastómeros, termoestables y termoplásticos.

Los elastómeros son polímeros que presentan una gran capacidad de deformación elástica, constituidos por largas cadenas ligeramente reticuladas. Se trata de polímeros amorfos que a temperatura ambiente se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, hecho que permite esa alta capacidad elástica.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales rígidos, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales. Debido a su estructura altamente reticulada presentan elevados valores de resistencia mecánica, rigidez y fragilidad.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con pocos entrecruzamientos entre sí. Se ablandan sin descomposición, pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces. Polímeros como el poliestireno (PS) y el polimetilmetacrilato (PMMA), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

A pesar de los esfuerzos significativos que se han realizado en la síntesis de nuevos polímeros, las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas pueden considerarse insuficientes para ciertas aplicaciones donde se requieren materiales con un módulo de elasticidad y resistencia mecánica elevados. De hecho, el módulo de elasticidad de los polímeros amorfos lineales es normalmente de unos 1-3 GPas en su estado vítreo. Además, la resistencia mecánica de los materiales poliméricos se ve reducida en varios órdenes de magnitud cuando se calientan por encima de la temperatura de transición vítrea, la cual puede ser relativamente baja y cercana (o incluso inferior) a la temperatura ambiente.

Un enfoque efectivo para mejorar las propiedades mecánicas o eléctricas de los polímeros consiste en preparar materiales compuestos (composites), incorporando un segundo componente. Aunque inicialmente, se usaron cargas para reducir el coste de los productos obtenidos, con el tiempo estas cargas fueron esenciales para numerosas aplicaciones, particularmente para la mejora de las propiedades mecánicas.

Los polímeros "reforzados" constan de una matriz polimérica y un relleno inorgánico, relativamente rígido, que es el responsable de producir este cambio de propiedades. Como rellenos tradicionales se han utilizado talco, fibra de vidrio, fibra de carbono, negro de humo y partículas de carbonato de calcio, en la escala micrométrica.

Con la mayoría de los rellenos tradicionales de tamaño micrométrico, para producir solo una modesta mejora de las propiedades del polímero se necesitan altos contenidos de carga, lo que provoca problemas en el flujo de la masa fundida y en el procesado del material compuesto, debido a la alta viscosidad de los refuerzos. Además, la alta densidad de estos rellenos tradicionales produce materiales compuestos pesados y la falta de interacción entre la carga y la matriz polimérica conduce a una adhesión débil en la interfase, lo que provoca el fallo del material resultante.

Aunque se han utilizado una gran variedad de tamaños en los rellenos para reforzar las matrices poliméricas, Edwards [8] fue el primero en demostrar la relación que existe entre el tamaño del relleno y su efecto reforzante en el caucho, observando una mejora significativa cuando el tamaño de las partículas se situaban por debajo de los 100 nm.

Otros trabajos han demostrado que el nylon 6 requiere tres veces más contenido de fibras de vidrio que de plaquetas de montmorillonita (MMT) para duplicar su módulo de elasticidad [9]. Con estos nanorefuerzos en el intervalo del 3-5% en peso se consigue el mismo efecto reforzante que con un 20-30% de refuerzos de tamaño microscópico.

Así, los nanocomposites poliméricos además de ser más ligeros que los materiales compuestos convencionales, al incorporar nanofases con elevada área superficial específica, posibilita fuertes interacciones interfaciales con la matriz, incrementando de manera significativa las propiedades de estos materiales.

1.2. Nanocomposites poliméricos

Los nanocomposites poliméricos son materiales multifásicos compuesto de una matriz polimérica con nanopartículas o nanorefuerzos de tamaño nanométrico (de 1-50 nm) [10], dispersas en una matriz polimérica. Las nanofases utilizadas en la preparación de estos nanocomposites [11], pueden ser unidimensionales (nanotubos y nanoalambres) [12, 13], bidimensionales (nanoclays [14] y grafeno [15]) o tridimensionales (nanopartículas esféricas [16] o cúbicas [17]), y generalmente difieren de las micropartículas normalmente usadas con anterioridad, debido a su mayor área superficial.

Los nanocomposites poliméricos han despertado un gran interés en el ámbito de la Ciencia de los Materiales, convirtiéndose en un área clave en nanociencia y nanotecnología que ofrece un potencial desarrollo de materiales avanzados en numerosas y diversas áreas de aplicación, como son la industria aeroespacial, biomédica y del automóvil [18-20]. Con la preparación de estos nanocomposites de matriz polimérica se consigue una considerable mejora en las características mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas con solo añadir una pequeña cantidad de estas nanofases a la matriz polimérica, debido fundamentalmente a la altísima relación superficie/volumen que presentan estos nanorefuerzos en comparación con los aditivos de escala macro o micrométrica.

En estos nanocomposites, la región que rodea la nanopartícula, denominada interfase, juega un papel muy importante, ya que las propiedades de esa región pueden ser completamente diferentes a las propiedades del material en bloque. Principalmente, esto sucede debido a que el movimiento de las cadenas de polímero en la región interfacial se ve dificultado o por el contrario favorecido, en función de las interacciones que se creen, produciendo un impacto significativo en la respuesta de la matriz polimérica. En la región interfacial las propiedades del material van a estar controladas por mecanismos de transferencia de carga entre la matriz y el nanorrefuerzo introducido [21]. En materiales que emplean

nanorrefuerzos con elevadas relaciones de aspecto, el umbral de percolación al que se observa un efecto significativo en las propiedades (conductividad térmica o eléctrica, viscosidad, etc) puede llegar a ser muy bajo.

Además, las propiedades de los materiales son distintas al entrar en la escala nanométrica, debido a que al presentar una mayor área superficial, hace que el material químicamente sea más reactivo, lo que afectará a sus propiedades. Además, los efectos cuánticos, pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y los efectos cuánticos puede producir cambios significativos en las propiedades, tales como reactividad, dureza y conductividad eléctrica.

Estos nanocompuestos poliméricos han evolucionado significativamente desde la bakelita, primera resina termoestable reforzada con nanoarcilla desarrollada por Baekland en 1909 [22]. Las nuevas nanofases empleadas para reforzar polímeros se han utilizado tan pronto como se ha desarrollado, despertando un especial interés a finales de los 80, los nanocomposites basados en arcilla de silicatos estratificados (nanoclay) [14], los nanocomposites basados en nanoestructuras de carbono, como los nanotubos de carbono a finales de los 90, que recientemente han evolucionado hacia los nanocomposites basados en grafeno [23-28].

El desarrollo específico de nanocomposites poliméricos basados en matrices convencionales y nanofases de carbono conductoras se ha convertido en una vía de gran interés para obtener nuevos materiales compuestos con nuevas propiedades estructurales y funcionales, superiores a las de los componentes puros y a los nanocomposites obtenidos previamente con otros refuerzos. El control del tamaño, la forma y la química superficial de estas nanofases basadas en carbono son esenciales en el desarrollo de nuevos materiales que puedan utilizarse para producir dispositivos, sensores y actuadores basados en la modulación de sus propiedades funcionales.

En la actualidad, entre los nanocomposites que emplean nanofases carbonosas, destacan los que contienen nanotubos de carbono, aunque el desarrollo de estos materiales se ha visto obstaculizado por los problemas que presentan en su dispersión en las matrices poliméricas y por su alto coste. Estudios detallados de estos nanocomposites han sido publicados en varios artículos de revisión [23, 27-32].

El descubrimiento del grafeno por Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004 y el posterior desarrollo de nuevos nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha supuesto un verdadero impulso en las áreas de la nanociencia y la nanotecnología que estudian y desarrollan fenómenos y aplicaciones en la escala nanométrica. Las excepcionales propiedades que presenta el grafeno, están siendo exploradas para nuevas aplicaciones, lo que despierta un enorme interés académico e industrial [33-35].

Comparado con los nanotubos de carbono, además de poseer una alta relación de aspecto y una baja densidad, presenta unas extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas y electrónicas, lo que lo convierte en uno de los candidatos más adecuado para el desarrollo de nuevos materiales compuestos reforzados con grafeno para aplicaciones funcionales y estructurales.

1.3. Nanoestructuras de carbono

La nanociencia y la nanotecnología estudian y desarrollan fenómenos y aplicaciones en la escala nanométrica. Ambos campos han recibido un creciente interés convirtiéndose en prioridades para la ciencia. Estos campos exploran las propiedades únicas de los materiales que se observan en la nanoescala. Muchas de estas aplicaciones ya se usan en ingeniería [36, 37]. Los nanorefuerzos tienen un tamaño inferior a los 100 nm, aunque algunos suelen formar aglomerados que dan lugar a distintas geometrías.

El carbono es uno de los materiales más abundantes en la Tierra y se puede encontrar en la naturaleza en sus tres formas elementales: grafito, diamante y carbón. La producción de carbono para aplicaciones tecnológicas se sitúa alrededor de las 9 Gt/año, constituyendo una de las mayores producciones en comparación con la de otros elementos [38].

El carbono presenta la peculiaridad de que un mismo átomo puede dar lugar a materiales totalmente distintos (grafito y diamante). El carbono como elemento aislado no tiene una vida larga, tiende a unirse en estructuras multiatómicas denominadas formas alotrópicas. Las diferentes formas alotrópicas del carbono obedecen a las diferentes ordenaciones espaciales de sus orbitales en los distintos tipos de hibridación. Las formas alotrópicas más importantes del carbono son el diamante (hibridación sp^3) y el grafito (sp^2). Estas formas alotrópicas dan lugar a distintas nanoestructuras que han despertado un creciente interés científico en los últimos años debido a las propiedades de las hibridaciones, pero además, por la sensibilidad a las perturbaciones que presentan estas nanoestructuras durante la síntesis.

Estas nanoestructuras de carbono se muestran en la Figura 1.1 y son: nanodiamantes, fullerenos, nanocebollas o fullerenos concéntricos, nanotubos de carbono (NCT), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCM) y grafeno.

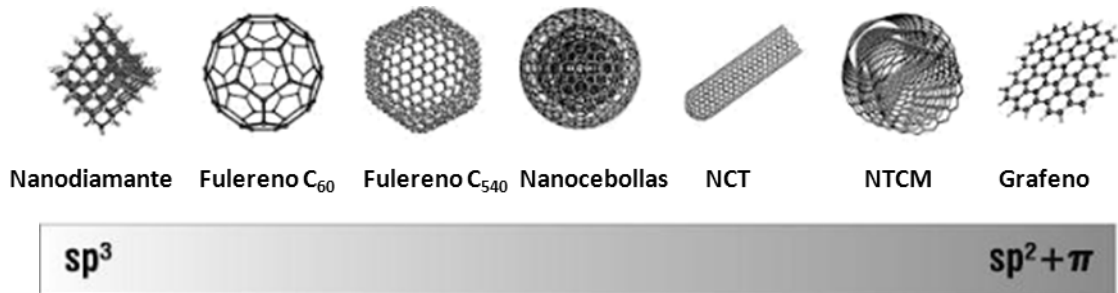


Figura 1.1. Nanoestructuras de carbono según su estado de hibridación [39].

Las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas de cada una de las nanoestructuras de carbono están directamente relacionadas con la estructura que presentan, de modo que, partiendo de un mismo material, se pueden obtener nanomateriales óptimos para su utilización en numerosas aplicaciones.

1.3.1. Grafeno y derivados como refuerzos de nanocomposites

El grafeno es el más novedoso de los nanomateriales derivados del carbono. Está formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , dando lugar a una estructura hexagonal plana o de panal de abeja como comúnmente se define a la estructura del grafeno. Esta estructura

2D, de espesor monoatómico es la que determina su excelente relación superficie/volumen y sus interesantes propiedades para su empleo como refuerzos de polímeros.

Presenta un electrón deslocalizado que permanece sin hibridar, ocupando un orbital perpendicular al plano formado por los otros tres orbitales, encontrándose disponible para la formación de un enlace π con otros átomos.

El grafeno es un material puramente bidimensional que se puede considerar como la base de los materiales de carbono grafitico del que parte una gran variedad dimensional desde los fullerenos adimensionales hasta el grafito tridimensional. Como se puede observar en la Figura 1.2, a partir de un bloque de construcción fundamental se pueden obtener los distintos alótropos de carbono que presentan hibridación sp^2 . Estos bloques se pueden envolver para obtener fullerenos 0D, enrollar para obtener nanotubos de carbono 1D o apilar para obtener grafito 3D.

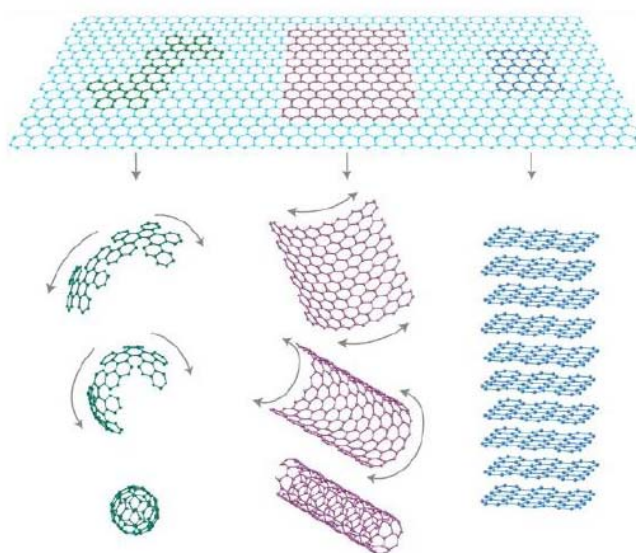


Figura 1.2. El grafeno es un material de construcción en 2D que se puede usar para obtener fullerenos 0D, nanotubos de carbono 1D o grafito 3D.

Tras el descubrimiento del grafeno por Novoselov y Geim (Premio Nobel de Física 2010), el interés en su investigación ha aumentado de forma exponencial, habiendo numerosas revisiones sobre el tema [40-47]. La aplicación y desarrollo de futuros materiales híbridos dependen del conocimiento de los aspectos fundamentales de los materiales considerados 2D [48].

Pese a tratarse de un material joven, ha supuesto un fuerte impacto en multitud de sectores industriales, desde componentes electrónicos flexibles y transparentes hasta componentes informáticos de alto rendimiento. La integración del grafeno en nuevos materiales ya existentes puede generar una nueva dimensión para futuras tecnologías donde ya se está requiriendo materiales más rápidos, resistentes, fuertes y delgados. Sin embargo, el reto reside en conseguir sintetizar este material con alta calidad, a gran escala y con un coste no muy elevado.

1.3.1.1. Propiedades del grafeno

Como ya se ha comentado, el grafeno posee una combinación de propiedades únicas, como es una excelente conductividad eléctrica ($6 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), una elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente ($250.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), cien veces mayor que la del silicio [49], y una alta densidad electrónica ($2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) [50], lo que le convierte en un atractivo componente para dispositivos electrónicos en la escala nanométrica [51].

Presenta excelentes propiedades mecánicas: un módulo de Young de aproximadamente 1TPa [52], una tensión de rotura de 125 GPa [53], una excelente conductividad térmica ($5000 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) [54] y una transmitancia óptica del 98% [55].

Otras propiedades fundamentales del grafeno a destacar son, su reducido espesor (0,34 nm), siendo este el nanoaditivo 2D más fino conocido hasta la fecha, una relación de aspecto extremadamente alta ($>10^4$) y una elevada flexibilidad. Presenta un fuerte carácter hidrófobo, una elevada superficie específica, del orden de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [56] y es impermeable a los gases a pesar de tener un solo átomo de espesor [57]. Las láminas de grafeno tienen mayor relación de aspecto que los nanotubos de carbono debido a la inaccesibilidad de la superficie interior de los nanotubos a las moléculas de polímero.

Esta combinación tan extraordinaria de propiedades que presenta el grafeno hace que en la actualidad estas nanofases (grafeno y derivados) sean las más adecuadas para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y reológicas de las matrices poliméricas, mediante la obtención de nuevos materiales compuestos de altas prestaciones [58, 59].

1.3.1.2. Síntesis del grafeno

El grafeno fue aislado por primera vez por Geim y Novoselov en 2004 mediante la exfoliación micromecánica del grafito, utilizando el método de la "cinta adhesiva" [60]. Con esta técnica se exfolia repetidamente una muestra de grafito con cinta adhesiva y posteriormente se transfiere a un sustrato. Este método sigue siendo el más efectivo para producir láminas individuales de grafeno de máxima calidad, aunque su rendimiento es muy bajo.

Existen dos aproximaciones para su preparación, los conocidos como métodos descendentes y ascendentes [61, 62]. Los métodos descendentes ("top-down") producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. En los métodos ascendentes ("bottom-up"), la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, gracias al autoensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas.

En la Figura 1.3, se muestra un esquema de estas estrategias. En general, los métodos descendentes implican la exfoliación del grafito como material de partida a través de la exfoliación mecánica (por ejemplo, cinta adhesiva), química (por ejemplo, exfoliación a base de solución, exfoliación/reducción de óxido de grafito) o procesos electroquímicos (oxidación/reducción y exfoliación), cuyo objetivo es debilitar las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno. El método de apertura de nanotubos de carbono pertenecería a este grupo.

Por otro lado, los métodos ascendentes generan grafeno mediante el montaje de pequeños bloques de construcción moleculares en estructuras de grafeno de una o varias capas

mediante catálisis (por ejemplo, deposición química en fase vapor), térmica (por ejemplo, descomposición de SiC) o mediante procesos químicos (síntesis orgánica).

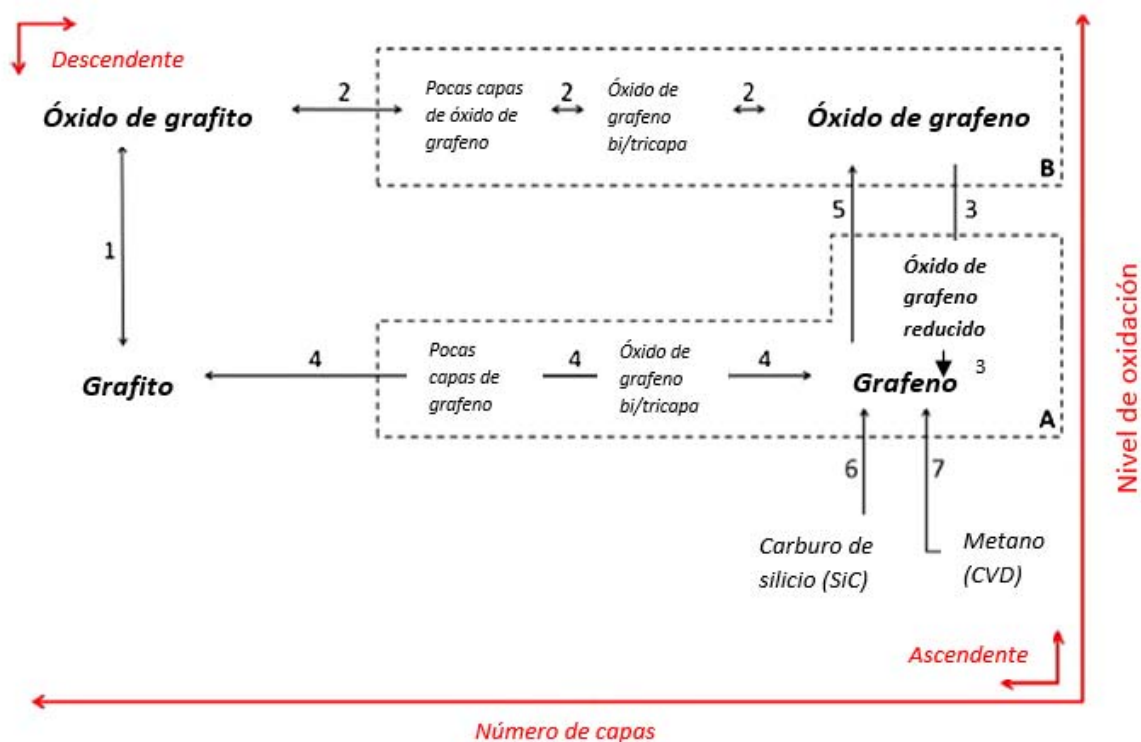


Figura 1.3. Ilustración de los posibles métodos descendentes y ascendentes: (1) Oxidación del grafito en óxido de grafito. (2) Exfoliación paso a paso del óxido de grafito. (3) Reducción del óxido de grafeno. (4) Exfoliación mecánica del grafeno para obtener grafeno. (5) Oxidación de las láminas de grafeno en óxido de grafeno. (6) Descomposición térmica de una oblea de SiC. (7) Crecimiento de los films de grafeno mediante deposición química en fase vapor.

A pesar del gran número de procesos descritos para la producción del grafeno, los más utilizados, son la deposición química en fase vapor (CVD) [63, 64], el método de descarga por arco [65, 66], el crecimiento epitaxial directo de una capa de grafeno sobre un sustrato aislante [67, 68], el método de apertura de nanotubos de carbono [69-71] y la reducción química del óxido de grafito [72-74].

Como queda claro, en los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos de investigación para la producción en masa de grafeno. Cada uno de estos métodos de producción confiere distintas características al material obtenido por lo que presenta diferentes posibilidades para su aplicación. Las ventajas y los inconvenientes de cada método han sido muy bien resumidos en un artículo de Raccichini et al. [75]. Los autores han evaluado los diferentes métodos de producción de grafeno considerando los aspectos más importantes del grafeno producido (calidad y pureza) y de cada método (escalabilidad, coste y rendimiento).

En el esquema que se presenta en la Figura 1.4, se puede ver como cada método presenta características diferentes, razón por la que la selección de un método concreto se realizará en función de la aplicación para la que se utilizará el grafeno.

Como se puede comprobar, aunque el método de reducción de óxido de grafeno que se usa ampliamente en la literatura muestra un alto rendimiento y posibilidades de escalabilidad, la calidad y pureza del grafeno producido es bastante baja. Sin embargo, con el método de exfoliación en fase líquida se pueden conseguir altas producciones de grafeno de alta calidad pero su rendimiento es bajo. Además, la mayoría de los disolventes utilizados son caros, corrosivos, presentan un alto punto de ebullición y normalmente son tóxicos.

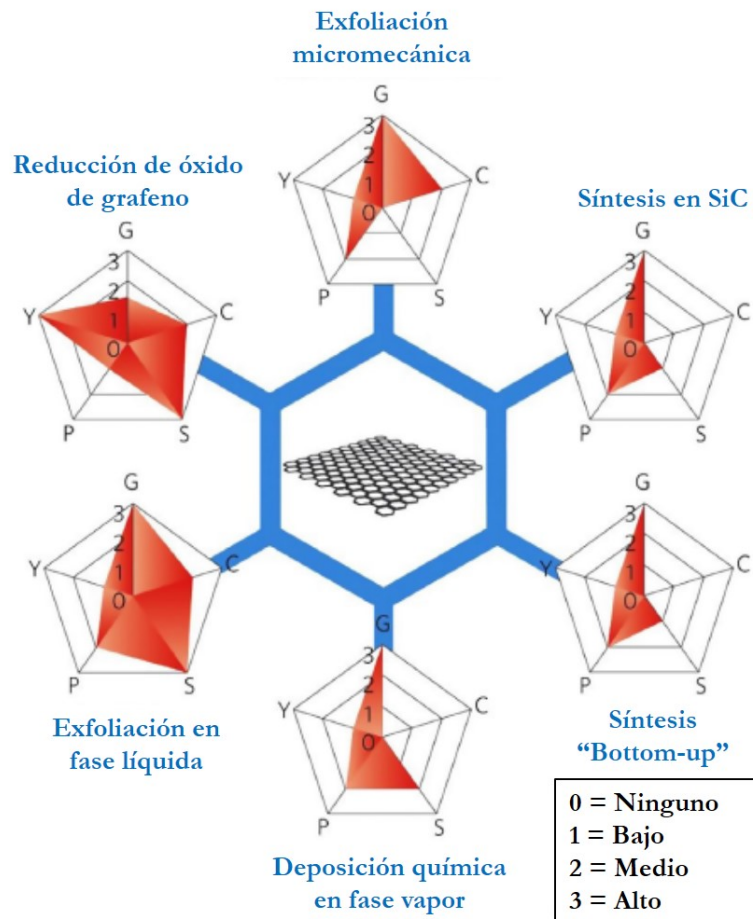


Figura 1.4. Características más importantes de los métodos más comunes empleados en la producción de grafeno en una escala de 0-3: (G) Calidad del grafeno, (C) Costes de producción (un valor bajo se corresponde con altos costes de producción), (S) Escalabilidad, (P) Pureza, (Y) Rendimiento.

Mediante la exfoliación micromecánica del grafito se obtiene un grafeno de altísima calidad para aplicaciones en electrónica, pero con un rendimiento extremadamente bajo. Los métodos de CVD y de crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato aislante, aunque permiten obtener grafeno de alta calidad, presentan una escalabilidad media-baja, son métodos muy costosos y producen grafeno de escasa pureza (grafitización parcial) [76].

Los métodos señalados son muy atractivos para sintetizar grafeno (muy hidrófobo) para su uso en investigación básica y aplicaciones electrónicas, pero evidentemente no son adecuados para obtener el grafeno que se emplea como nanorrefuerzo de matrices poliméricas. Para esta aplicación, además de que se requieren cantidades considerablemente mayores de estas nanocargas, estas deben presentar mayor solubilidad en las matrices poliméricas, la mayoría de ellas de carácter hidrofílicas, por lo que es necesario modificar el grafeno para obtener óxido de grafeno.

El método más viable para la producción de grafeno para su aplicación en nanocomposites poliméricos se basa en la obtención de óxido de grafeno y su posterior reducción, aunque como posteriormente se verá, estas láminas individuales de óxido de grafeno reducido presentan valores de conductividad eléctrica cuatro órdenes de magnitud por debajo del grafeno libre de defectos, por lo que estas nanofases de grafeno (GO y rGO) apenas tendrá interés para aplicaciones en electrónica. No obstante, debido a sus interesantes propiedades funcionales estas nanofases derivadas del grafeno son candidatos ideales para su utilización en diversas aplicaciones [77-82].

Para concluir hay que señalar que pese a los avances conseguidos en los métodos de síntesis de grafeno, la obtención de una sola lámina de grafeno de forma homogénea y de gran pureza sigue siendo un reto para la industria [83]. Tanto la industria como el mundo académico necesitan grafeno de alta calidad y en grandes cantidades para cubrir sus demandas e impulsar su uso en aplicaciones comerciales.

En este sentido, el método recientemente propuesto para la producción de grafeno a partir de biomasa [84-86] presenta un gran interés dado su bajo coste, sostenibilidad, la naturaleza no tóxica de la materia prima y su potencial de escalabilidad [86], dado que su producción podría integrarse en una instalación de biorefinería. No obstante, antes de su implantación habrá que hacer un gran esfuerzo investigador para desarrollar y optimizar el método para la producción de grafeno de alta calidad.

1.3.1.3. Óxido de grafeno

Actualmente, el método más utilizado para la producción del grafeno utilizado en nanocomposites consiste en la exfoliación y reducción del óxido de grafeno, que a su vez se prepara por la oxidación del grafito [87].

Aunque la síntesis del óxido de grafito fue publicada por Brodie en 1859, posteriormente se ha obtenido utilizando varios métodos de oxidación. De todos los métodos descritos, el más popular es el método de Hummers [88], que utiliza KMnO_4 y NaNO_3 como agentes oxidantes para la oxidación del grafito en presencia de H_2SO_4 concentrado. El método consiste en la oxidación de los dobles enlaces de las láminas gráficas con ácidos y oxidantes fuertes que rompan los enlaces $\text{C}=\text{C}$ sp^2 de la estructura, produciendo su oxidación y dando lugar a la formación de grupos hidroxilo, epóxido, carboxilo, entre otros. Con este método, el nivel de oxidación obtenido (cantidad de grupos funcionales con oxígeno) varía en función de las condiciones de reacción y del grafito utilizado (Figura 1.5).

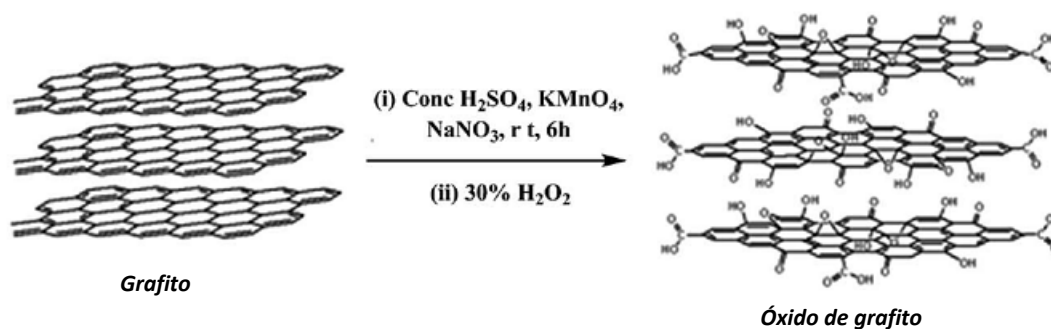


Figura 1.5. Esquema de la oxidación del grafito a óxido de grafito.

Como se puede comprobar en el esquema de la Figura 1.5, la superficie oxidada del grafito origina una estructura con una distancia interplanar ($8,4 \text{ \AA}$) mayor que el grafito original ($3,4 \text{ \AA}$) [89]. Estas láminas de óxido de grafeno contienen numerosos grupos funcionales oxigenados, tales como grupos hidroxilo, carboxilo, epóxido y grupos carbonilo, que no sólo pueden actuar como centros activos catalíticos en el proceso electroquímico, sino que también proporcionan sitios de anclaje para la funcionalización covalente o no covalente [90]. Al presentar una estructura laminar, permite la intercalación por expansión a lo largo de su eje c.

Aunque aún a día de hoy no existe un modelo inequívoco para describir la estructura exacta del óxido de grafeno, dado que para su preparación se utilizan diferentes métodos y no existe ninguna técnica analítica bien definida disponible para caracterizar el material, parece haber consenso en que la estructura más probable contiene láminas aromáticas de grafeno pristino separadas entre sí por regiones alifáticas que contienen los grupos epoxi e hidroxilo - cuya presencia en el espacio interlaminar produce una distorsión de las láminas a modo de plegamiento responsable del aumento de la distancia interlaminar-, y en menor proporción, los grupos carboxilo y carbonilo que se sitúan en los bordes de las láminas [89, 91, 92] (ver Figura 1.6). La gran cantidad de grupos oxigenados le confieren un elevado carácter hidrófilo, lo que permite la incorporación de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar por intercambio iónico y/o enlace covalente [93-96].

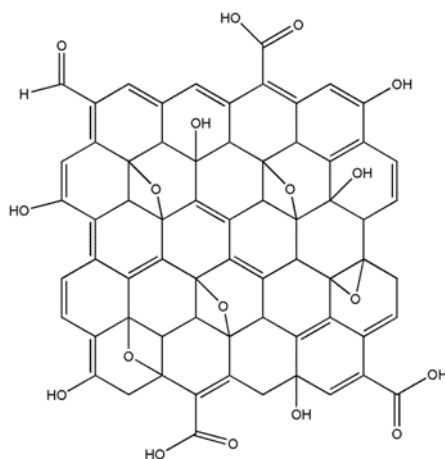


Figura 1.6. Esquema de la estructura química del óxido de grafeno.

La exfoliación posterior del óxido de grafito permite la producción a gran escala de óxido de grafeno (GO). Sin embargo, como este óxido de grafeno (GO) es un aislante eléctrico e inestable térmicamente, para ciertas aplicaciones es necesario restaurar sus propiedades eléctricas y térmicas mediante un proceso de reducción para reconstruir la red aromática de los carbonos sp^2 , y así mejorar sus propiedades. El proceso de reducción también se puede llevar a cabo mediante agentes químicos o tratamientos térmicos [97].

1.3.1.4. Óxido de grafeno reducido

Existen varios métodos descritos para exfoliar y reducir el óxido de grafeno y obtener óxido de grafeno reducido (rGO) (Figura 1.7), llamado así porque no se produce la reducción completa del óxido de grafeno a grafeno [98].

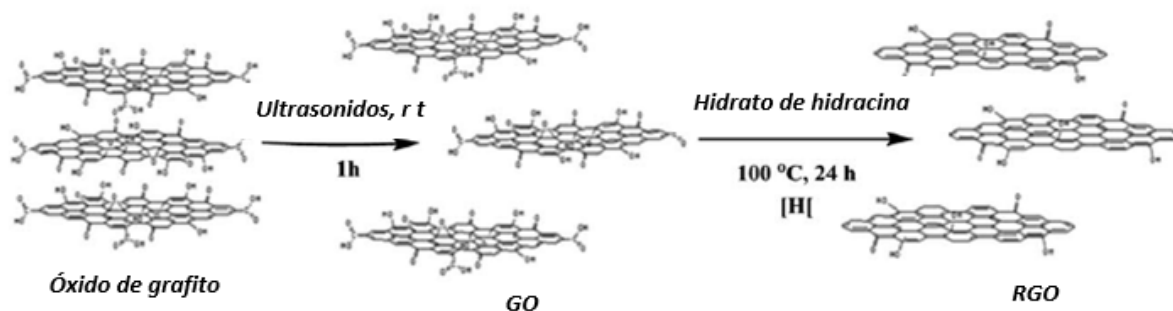


Figura 1.7. Esquema del proceso de exfoliación y reducción del óxido de grafeno (GO) para obtener óxido de grafeno reducido (rGO).

De todos los métodos descritos para la obtención del óxido de grafeno reducido (rGO), los más utilizados son el de reducción química y el de reducción térmica del óxido de grafeno. Generalmente este proceso se lleva a cabo para la reconstrucción de la estructura conjugada de los anillos de carbono en las láminas del GO. La Figura 1.8, muestra la estructura del rGO, donde se observa cómo la mayor parte de las funciones oxigenadas desaparecen durante el proceso de reducción. La reconstrucción de dicha red conduce a una mejora de las propiedades tanto mecánicas como eléctricas del GO, aunque presenta también ciertas limitaciones, como son la baja dispersabilidad del rGO en medios acuosos y su tendencia a formar agregados [99-101].

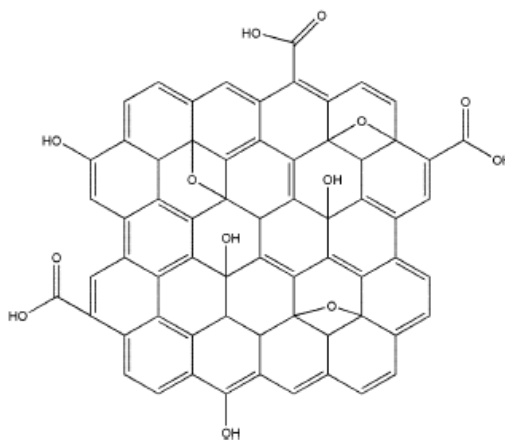


Figura 1.8. Esquema de la estructura química del óxido de grafeno reducido.

En la reducción química, primero se prepara una dispersión estable de óxido de grafito y a continuación se exfolia y reduce usando agentes reductores. La dispersión estable de GO puede obtenerse mediante la exfoliación del óxido de grafito con ultrasonidos en agua o alcohol. De los agentes reductores utilizados destaca el hidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$) [74], la dimetil hidracina [53], el borohidruro de sodio ($NaBH_4$), la hidracina y la hidroquinona [102].

Stankovich et al. [103] han propuesto un mecanismo para la formación de rGO a partir de óxido de grafito (Figura 1.9), el cual muestra que la reducción del GO restaura la hibridación sp^2 del carbono, debido a la formación de dobles enlaces entre carbonos, lo que devuelve parcialmente la conductividad eléctrica al rGO.

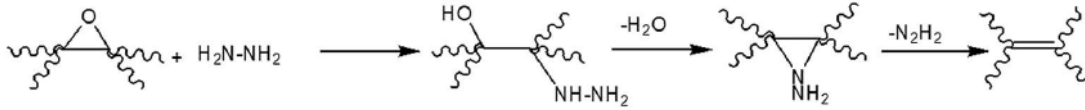


Figura 1.9. Esquema del mecanismo propuesto por Stankovich [71].

En el método de reducción térmica, la exfoliación y reducción del óxido de grafito para obtener rGO se consigue mediante el calentamiento del óxido de grafito seco a unos 1000°C durante un periodo muy corto de tiempo (30 s), bajo atmósfera inerte [104-106]. La exfoliación del óxido de grafito a GO tiene lugar debido a la presión generada por el CO₂ que se produce debido a la descomposición de los grupos epoxi, carboxilo e hidroxilo, presentes en las láminas de GO, y que supera las fuerzas de Van Der Waals que mantienen las láminas de GO unidas entre sí. Este método presenta la ventaja de no necesitar el empleo de disolventes para la dispersión del óxido de grafito.

El óxido de grafeno reducido (rGO) obtenido presenta una proporción C:O de 10:1, muy superior al que presenta el óxido de grafito (2:1) [106], y que puede incrementarse hasta 600:1 si el proceso de reducción térmica se realiza a 1500°C durante mayores periodos de tiempo [107].

En ambos métodos, la reducción del GO es significativa, pero el rGO obtenido, aunque devuelve parcialmente la conductividad (tres órdenes de magnitud mayor que el GO), presenta valores que están todavía lejos de los esperados para el grafeno. Estos bajos valores de conductividad eléctrica se deben a que en el proceso de oxidación-reducción se generan defectos que esencialmente consisten en vacantes de carbono [103, 107, 108]. Las láminas individuales de rGO exhiben un comportamiento no metálico, con una conductividad eléctrica de 2 S·cm⁻¹ y una movilidad electrónica de 1-200 cm²/V·s [109].

Aunque estos valores de conductividad obtenidos para estas láminas de rGO superan los valores de los semiconductores orgánicos, como ya se ha comentado, todavía están lejos de los esperados para el grafeno y el silicio. En cualquier caso, el óxido de grafeno parcialmente reducido (rGO) presenta láminas parecidas al grafeno y el restablecimiento de la estructura proporciona puntos de anclaje para ser funcionalizado [97].

1.4. Líquidos iónicos

El descubrimiento de los líquidos iónicos y el estudio de sus propiedades, síntesis y aplicaciones han supuesto una revolución en el mundo científico, que se manifiesta en el número de publicaciones que se registran de forma anual sobre este campo. Este fenómeno sólo es comparable al de los nanotubos de carbono o el grafeno. Sólo en el año 2017, se recogieron 8554 publicaciones, superando las de fluidos supercríticos (1512), superconductividad (2470) y fullerenos o C60 (2190) conjuntamente

El número de publicaciones relacionadas con los líquidos iónicos, registradas en la base de datos *ISI Web of Science*, ha experimentado un crecimiento exponencial, que pone de manifiesto la versatilidad de los LIs para múltiples aplicaciones industriales [110].

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos iónicos en los que sus iones están débilmente coordinados y organizados en el espacio, de forma que presentan puntos de fusión inferiores a 100°C. De estos líquidos iónicos, los que reciben mayor interés son aquellos

que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, conocidos como RTIL (en inglés, *room temperature ionic liquids*).

Estas sales están generalmente compuestas por un catión de origen orgánico o inorgánico y por un anión inorgánico. En base a la definición de los líquidos iónicos, se puede intuir su gran relevancia para la ciencia, debido a que, en función de la combinación que se haga del catión y del anión que contengan, se conseguirán líquidos iónicos con diversas propiedades.

Por tanto, pese a su corto recorrido, ya que la primera síntesis de un LI estable en presencia de humedad fue publicado en 1992 por Wilkes y Zawarotko [111] y Cooper y O'Sullivan [112], ya presentan un largo historial de investigación puesto que sus excepcionales propiedades físico-químicas [113, 114] permiten su utilización en numerosos campos de la ciencia [113].

Algunos de ellos, destacan como líquidos verdes en ingeniería para una amplia variedad de aplicaciones industriales entre las que se encuentran fluidos de transferencia de calor, lubricantes [115], electrolitos y cristales líquidos [116].

1.4.1. Propiedades

El principal atractivo de los líquidos iónicos son sus excelentes propiedades, entre las que destacan su elevada conductividad eléctrica, su también elevada conductividad térmica, su amplio rango de *liquidus*, una baja presión de vapor y, sobre todo, la facilidad de diseñar sus propiedades en función de su estructura química [114].

Como se ha mencionado anteriormente, los LIs presentan propiedades excepcionales, aunque su característica principal es su bajo punto de fusión, que hace que se presenten en estado líquido por debajo de los 100°C e incluso a temperatura ambiente en el caso de los RTIL. Lo 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 [117].

Las distintas combinaciones de catión y anión en la estructura de un líquido iónico permiten variar sus propiedades, pero además, la inclusión de determinados grupos funcionales en la estructura del LI y la posición en la que se haga influirá también en las mismas. Por tanto, no sólo 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, influirán en las propiedades finales del líquido iónico.

Entre las principales propiedades de los líquidos iónicos, cabe destacar [116, 118]:

- ✓ Amplio rango de *liquidus* (desde -100°C hasta 250°C).
- ✓ Bajo punto de fusión (por debajo de 100°C).
- ✓ Muy baja volatilidad.
- ✓ Alta estabilidad química.
- ✓ Alta estabilidad térmica (temperatura de descomposición por encima de 300°C)
- ✓ Alta capacidad calorífica.
- ✓ Baja temperatura de fluidez (temperatura de transición vítrea por debajo de -50°C).
- ✓ Nula inflamabilidad.
- ✓ Alta conductividad iónica y eléctrica (superior a 100 mS·cm⁻¹).
- ✓ Alta conductividad térmica.

- ✓ Buena mojabilidad.
- ✓ Alta polaridad.
- ✓ Alto potencial electroquímico.
- ✓ Gran resistencia a la oxidación/reducción.
- ✓ 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.
- ✓ Posibilidad de diseñarlos a medida.

1.4.2. Estructura

En el estado líquido, los líquidos iónicos forman una red supramolecular polimérica, con una relación de 3:3, esto es, cada anión se encuentra rodeado de tres cationes y viceversa [119] (Figura 1.10). En el estado sólido, la ordenación de las moléculas de los LIs es similar, aumentando tan sólo un 15% su volumen con respecto al estado líquido. Los cationes y aniones forman una red cristalina conectada por puentes de hidrógeno [120] y los cationes y aniones se ordenan de forma estratificada, dejando zonas diferenciadas entre ambos.

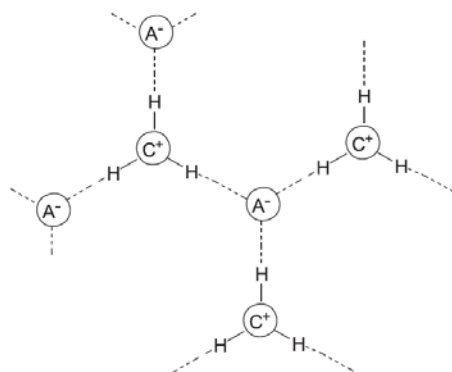


Figura 1.10. Estructura de los enlaces por puente de hidrógeno entre cationes y aniones en líquidos iónicos [119].

Los LIs pueden dividirse en dos grupos: líquidos iónicos apróticos (AILs) y líquidos iónicos próticos (PILs). Los más utilizados son los apróticos (AILs) que contienen cationes con nitrógeno, como el catión amonio, el imidazolio, el piridinio o el pirrolidinio. Los aniones pueden clasificarse en hidrófobos e hidrófilos. Algunos ejemplos de aniones hidrófobos son el PF_6^- , el $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$, el $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ y el $[\text{CF}_3\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ y dentro de los hidrófilos se incluyen los halógenos, el NO_3^- , el ClO_4^- , el BF_4^- , el CF_3CO_2^- , el CH_3CO_2^- y el CF_3SO_3^- .

Los líquidos iónicos derivados de imidazolio fueron los primeros en ser estudiados y se recogen en un gran número de publicaciones por su interés como lubricantes [121-126].

Atendiendo a la estructura de su catión, los líquidos iónicos se pueden clasificar en siete grandes categorías (Figura 1.11) y las cadenas laterales más comunes son: CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4$, CH_3OCH_2 , $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$.

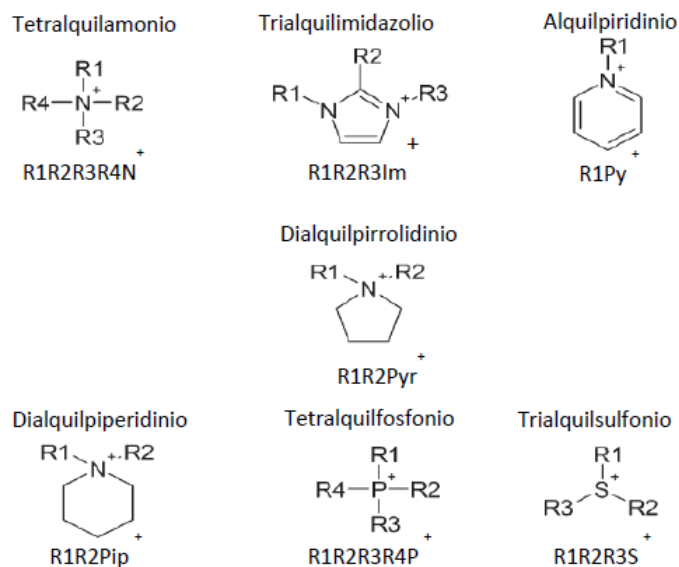


Figura 1.11. Clasificación de los líquidos iónicos en función del catión que contienen.

La longitud de las cadenas es muy importante, ya que la presencia de cadenas largas en el catión favorece las interacciones con la superficie y la organización de las moléculas. Además, un líquido iónico puede contener varios aniones y cationes [127].

1.4.3. Aplicaciones

En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de algunas de las principales aplicaciones de los líquidos iónicos clasificados por el uso general, las propiedades de los líquidos iónicos por las que resultan atractivos para dicho uso y las aplicaciones concretas.

En todos los casos, la principal propiedad que convierte a los líquidos iónicos en firmes candidatos para numerosas aplicaciones tecnológicas, no sólo industriales sino biológicas también, es la posibilidad de estos líquidos de ser diseñados a medida, según el uso para el que vayan a ser destinados. La capacidad de modificar las propiedades de los LIs, seleccionando la combinación de anión y catión más adecuada y añadiendo grupos funcionales, permite diseñar líquidos que pueden ser utilizados bajo extremas condiciones físico-químicas, como pueden ser aplicaciones para la industria aeroespacial [128].

La incorporación de nanofases carbonosas modificadas por LIs a matrices poliméricas ha permitido obtener nuevos nanocomposites con propiedades mejoradas [126, 129-132].

En el siguiente apartado se explicará, de manera más detenida, la capacidad de los LIs para la modificación química de nanofases carbonosas, tales como los nanotubos de carbono y grafeno y derivados.

Tabla 1.1. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Uso	Propiedades	Aplicación
Alternativa a disolventes orgánicos [133, 134]	Nula inflamabilidad. Baja volatilidad. Elevada estabilidad térmica	Síntesis de Carbonatos Cíclicos. Reacciones aldólicas. Reacciones de acoplamiento cruzado. Reacciones de catálisis enzimática. Disolución de biopolímeros
Fluidos magneto-reológicos [135]	Nula inflamabilidad. Baja volatilidad. Elevada estabilidad térmica. No es necesaria la presencia de partículas magnéticas.	Dispositivos microelectrónicos. Sistemas de liberación de fármacos
Técnicas de separación [136]	Hidrofobicidad variable. Capacidad disolvente	Extracción y separación de gases
Síntesis electrolítica [137]	Alta conductividad eléctrica. Baja presión de vapor. Baja toxicidad.	Deposición de Si en células solares. Recubrimientos porosos.
Síntesis de Nanopartículas [138]	Alta conductividad iónica. Baja volatilidad.	Síntesis de nanopartículas metálicas.
Electrolitos [139]	Baja volatilidad. Estabilidad térmica.	Electrolitos de baterías. Células de combustible. Microreactores.
Técnicas de análisis Químico [116]	Baja volatilidad	Disolventes en XPS, SEM, TEM. Fases estacionarias en CG, HPLC o CE
Fluidos térmicos [116, 140]	Alta estabilidad térmica	Fluidos en sistemas de recogida de energía solar
Agentes de arrastre [116]	Alta estabilidad térmica. Baja volatilidad	Líquidos para la separación de mezclas mesotérmicas.
Separadores de gases o biomoléculas [141]	Baja volatilidad.	Membranas líquidas soportadas
Plastificantes [142]	Alta estabilidad térmica	Plastificantes en nanocomposites
Surfactantes [143]	Hidrofilicidad/hidrofobicidad en función de su estructura química	Formación de micelas. Líquidos tensoactivos.
Agentes Antimicrobianos [144]	Lipofilicidad en función de su estructura química	Inhibidores del crecimiento de microbios como <i>Cándida</i> , <i>Estafilococos</i> o <i>Coli</i> .
Lubricantes [115, 117, 118, 124, 145] y fluidos de corte [146, 147]	Baja volatilidad. No inflamables Bajo punto de fusión Alta estabilidad térmica	Nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes convencionales
Nanofluidos iónicos [148-156] y nanocomposites [126, 129-132]	Estabilizantes de la dispersión. Respetan los enlaces Van der Waals y π - π .	Dispersiones de nanotubos de carbono y de grafeno

1.4.4. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos

Existe un gran interés en el campo de los nanocomposites poliméricos basados en grafeno en conocer cómo preservar la integridad de la estructura del grafeno a la vez que mejorar su dispersión y compatibilidad en las distintas matrices poliméricas. La falta de grupos funcionales reactivos en la superficie de grafeno limita su uso, debido a su baja dispersabilidad y a la unión interfacial extremadamente débil entre el grafeno y las matrices.

El óxido de grafeno (GO), al contener grupos oxigenados en los planos basales y a lo largo de los bordes, tiene una alta compatibilidad orgánica con las matrices y puede ser un nanorelleno adecuado para reforzarlas. Sin embargo, al existir fuertes fuerzas de van der Waals entre las láminas de GO, favorecen su aglomeración, que es nociva para el efecto reforzante y las propiedades eléctricas. Además, solo unos pocos grupos activos en la superficie del GO pueden reaccionar con la matriz, dando como resultado interacciones interfaciales débiles entre las hojas GO y la matriz. Una estrategia efectiva para evitar la aglomeración y mejorar la interacción entre la matriz y el nanorelleno consiste en la funcionalización superficial del GO con algunas moléculas pequeñas o polímeros que pueden introducir algunos grupos orgánicos (como grupos epóxido, grupos amino y grupos isocianato).

Se han propuesto dos enfoques distintos para la funcionalización de los NTC o el grafeno: la funcionalización covalente y no covalente [157, 158]. La funcionalización covalente consiste en una unión covalente de grupos orgánicos en la superficie de las nanofases. Generalmente, se crean grupos funcionales tales como COOH y OH durante el tratamiento con agentes oxidantes fuertes ya que la reactividad en el centro de las láminas es muy inferior a la de los bordes [159-162]. Estos grupos pueden transformarse en muchos otros a través de una buena elección de la reacción química orgánica. La funcionalización covalente es altamente efectiva para mejorar la solubilidad de estas nanofases carbonosas en disolventes comunes y la dispersión de estas nanofases en las matrices poliméricas. Además, los grupos funcionales mejoran la adhesión interfacial, promoviendo así un efecto de refuerzo significativo en la matriz polimérica con la adición de una cantidad relativamente baja de relleno [157]. Sin embargo, este tratamiento siempre causa una perturbación en la deslocalización de los electrones π en la superficie de la nanofase de carbono, lo que afecta a sus propiedades eléctricas.

Esta es la razón por la que se ha prestado una gran atención a la funcionalización no covalente de estas nanofases. Esta segunda estrategia puede realizarse y aplicarse fácilmente a niveles industriales ya que no requiere de costosos pasos de síntesis y purificación, además de ser respetuosa con el medio ambiente ya que no requiere reactivos agresivos y oxidantes. Por otra parte, la conjugación π y la deslocalización de los electrones no se destruyen con este método, por lo que estas nanofases siguen manteniendo una excelente conductividad. Se han propuesto algunos surfactantes, polímeros conjugados y ciertos compuestos aromáticos como modificadores no covalentes para los NTC [163-165]. Sin embargo, de todos estos solo se ha observado una mejora moderada en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica con el uso de NTC modificados con surfactante, debido a la débil interacción entre la matriz y los NTC dispersos [166, 167].

Recientemente, los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) han recibido un gran interés, desde que Fukushima et al, [151] en el año 2003 descubriera que los NTC se podían funcionalizar con RTIL derivados del catión imidazolio, mediante dispersión

mecánica para obtener un gel, conocido como bucky gel. Mediante espectroscopía Raman se comprobó que la interacción de los NTC con los LI en el proceso de dispersión tiene un carácter electrostático, sin formación de enlaces químicos con la superficie. El catión imidazolio tiene una carga positiva deslocalizada (π^+) que al entrar en contacto con carbono sp^2 (grafeno), podría dar lugar a una interacción $\pi^+ - \pi^+$. La formación de una película nanométrica de líquido iónico sobre carbono sp^2 se ha atribuido a este tipo de interacciones [168].

A partir de este momento, se han publicado una gran cantidad de artículos y revisiones sobre el uso de líquidos iónicos como modificadores de nanopartículas de ZnO [169] y para funcionalizar otras nanofases carbonosas, como son los nanotubos de carbono o grafeno [170-174], con el fin de hacerlas más compatibles con las matrices poliméricas, facilitando su dispersión y distribución. De acuerdo con la literatura [175], se han usado diferentes líquidos iónicos como agentes dispersantes de nanotubos de carbono en diferentes termoplásticos, tales como poliestireno [176], policarbonato [129], poliuretano [177] y polimetilmetacrilato [178].

Tal vez esta sea la razón por la que entre los diferentes tipos de modificadores que se están utilizando comúnmente para modificar las propiedades fisicoquímicas del grafeno, sean los líquidos iónicos los que están ganando recientemente el reconocimiento general [148, 152, 153, 179, 180].

En su mayoría, el grafeno modificado con LI se obtiene mediante la reacción entre un líquido iónico que contiene aminas y el óxido de grafeno bajo condiciones catalíticas [181, 182]. Yang et al. [182] han descrito la síntesis de grafeno modificado químicamente a través de la reacción de funcionalización covalente entre uno de estos líquidos iónicos y el óxido de grafeno. Una estrategia similar fue adoptada por Lee et al. [181] para la síntesis de un material híbrido de nanopartículas de óxido de grafeno-magnesio modificado por LI para fines electrocatalíticos.

Además de la estrategia anterior, Kerscher et al. [183] han descrito el desarrollo de polímeros ramificados con grafeno modificado con LI. También, Liu et al. [184] han propuesto la síntesis electroquímica de grafeno modificado con LI a partir de electrodos de grafito y Kim et al. [185] han publicado la fabricación de supercondensadores basados en electrodos de LI-grafeno. En este caso, la modificación se logró mediante funcionalización no covalente, ya que el líquido iónico se introduce entre las láminas de grafeno a través de interacciones tipo van der Waals [186].

Khare et al. [187] ha realizado la caracterización de un material híbrido compuesto por grafeno y líquido iónico con dos estructuras de nanofluidos: un coloide con el grafeno en suspensión y otro formado por láminas de grafeno tras haber eliminado el exceso de líquido iónico. Mediante microscopía Raman, se ha comprobado que el grafeno muestra asimetría cuando se ha eliminado el exceso de líquido iónico, y simetría al encontrarse en suspensión líquida, lo que se atribuye al menor número de capas de grafeno cuando se encuentra disperso en el líquido iónico debido a las interacciones entre ambos materiales.

El grafeno puede ser incorporado a líquidos iónicos mediante exfoliación directa de grafito, para obtener capas aisladas de grafeno [188] o a través de la dispersión de óxido de grafeno (GO) [188-190]. Las dispersiones de GO dan lugar a valores bajos de viscosidad a baja temperatura comparados con el líquido iónico puro, pero su superficie funcionalizada puede formar enlaces de hidrógeno que inhiben este efecto de baja viscosidad. La

modificación del óxido de grafeno mediante LI mejora las propiedades físico-químicas del óxido de grafeno (GO), así como la estabilidad química y térmica [189].

Debido a la buena dispersabilidad proporcionada por los líquidos iónicos, sin duda el óxido de grafeno modificado por LI se postula como el refuerzo más interesante para preparar nuevos nanocomposites poliméricos. Aunque hasta ahora la mayoría de los estudios se han centrado en las aplicaciones electroquímicas, como electrodos, sensores y supercondensadores [191, 192], es necesario investigar los efectos reforzantes de estas nanofases modificadas por LI en las distintas matrices poliméricas.

1.5. Nanocomposites reforzados con grafeno

A pesar de que el grafeno es el alótropo de carbono más joven, la exploración de su química está avanzando rápidamente [193], lo que hace que exista en la actualidad un gran desarrollo de nuevos nanocomposites de matrices poliméricas basados en grafeno.

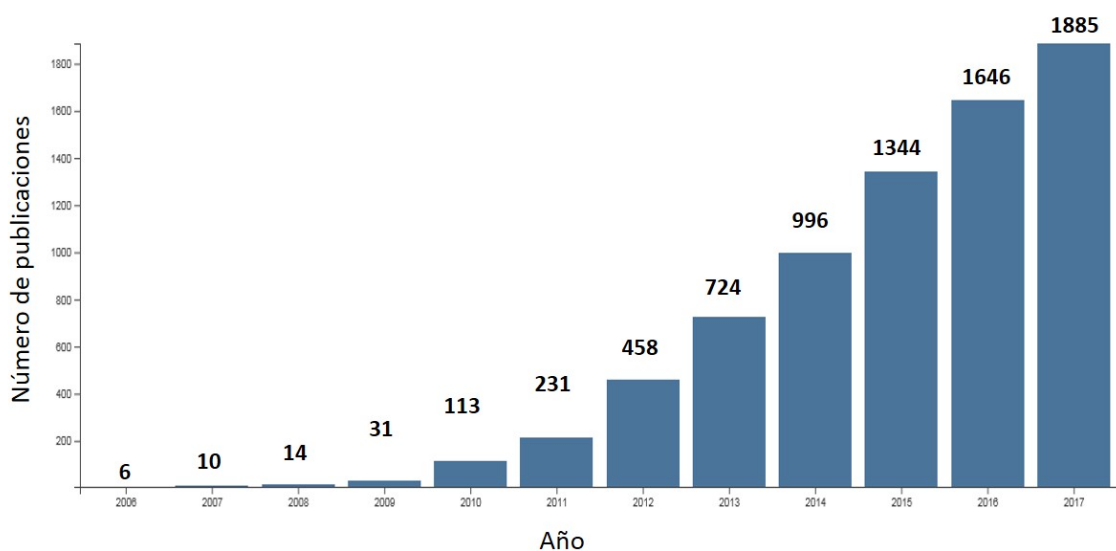


Figura 1.12. Número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos con grafeno desde 2006.
Fuente: Web of Science.

Como se puede ver en la Figura 1.12, el número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha crecido exponencialmente en los últimos años, desde unos escasos registros antes de 2006 a más de mil ochocientos en el último año 2017.

Los nanocomposites poliméricos que contienen grafeno como aditivo han experimentado un rápido crecimiento en el área de materiales para nanoingeniería, siendo una alternativa más ligera que los nanocompuestos basados en nanotubos, con funcionalidad adicional debido a las propiedades específicas que presenta el grafeno a escala nanométrica y a su habilidad para ser dispersados en varias matrices poliméricas, lo que posibilita una mejora en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de la matriz polimérica [59, 194-200].

Estos nanocomposites, más ligeros que las matrices poliméricas y con mejores propiedades específicas, son una alternativa para sustituir a la madera, al aluminio y a algunos aceros, en ciertas aplicaciones [201].

Sin embargo, el reto de la aplicación de materiales compuestos polímero/grafeno reside en lograr introducir el grafeno en la matriz polimérica en una escala suficiente para que sus propiedades influyan sobre las del polímero y hacerlo de una forma homogénea.

Para poder explotar eficientemente el potencial intrínseco de estas nanoestructuras de carbono, se deben tener en cuenta las dificultades y retos que se tienen que superar cuando los comparamos con las cargas a escala micrométrica que se venían utilizando con anterioridad o con los materiales compuestos con fibra continua.

La extraordinariamente alta superficie específica de las nanofases en comparación con los refuerzos en fibra convencionales (superficie específica $< 1\text{m}^2/\text{g}$), induce grandes fuerzas atractivas entre las propias nanofases, produciéndose aglomerados debido a apilamientos por interacciones π - π e interacciones de tipo atractivo (Van der Waals). Estos núcleos de nanofases empobrecen las interacciones con la matriz y empeoran la transferencia de esfuerzos en la interfase, por lo que sus propiedades se ven afectadas notablemente.

Como ocurre con otros nanorefuerzos, las mejoras en las propiedades finales del nanocomposite se lograrán cuando el grafeno se disperse homogéneamente en la matriz polimérica y la carga externa que se aplique se transfiera eficientemente a través de fuertes interacciones en la interfase refuerzo/polímero.

Sin embargo, la naturaleza aromática del grafeno y la alta estabilidad química de los átomos de carbono presentes en su estructura dificulta su dispersión en la mayoría de las matrices termoplásticas, normalmente de naturaleza hidrófila, ya que sólo interactúa eficientemente con un grupo limitado de polímeros que contienen típicamente anillos aromáticos. Esta es la razón por la que estas nanofases son a menudo funcionalizadas para mejorar su interacción con las matrices poliméricas.

El óxido de grafeno se ha utilizado para obtener nanocomposites con polímeros hidrofílicos tales como PVOH [202] y PEO [203]. Como los grupos carboxilo e hidroxilo del GO reaccionan con isocianatos orgánicos, también se ha utilizado este óxido de grafeno modificado con isocianato para obtener nanocomposites con poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y cauchos de estireno-butadieno (SBR) [53]. Otros polímeros a los que se han incorporado grafeno funcionalizado son el PMMA, PVA, PS, PANI, PU, PA6 así como poliésteres como PCL, PET y PLA [53, 59, 204, 205].

1.5.1. Nanocomposites híbridos de grafeno

Una estrategia prometedora que se está explorando cada vez más en la literatura para la preparación de nanocomposites basados en grafeno, es el uso de rellenos híbridos, que consisten en grafeno y una segunda nanofase que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los métodos de preparación de estas nanofases híbridas persiguen mejorar las propiedades finales de las matrices poliméricas.

La combinación de las nanofases puede resultar ventajosa para el producto final ya que sus propiedades finales pueden ser el resultado de efectos aditivos o sinérgicos entre ellas. Además, la estrategia de la hibridación puede contrarrestar algunas de las desventajas de las nanofases, mientras que también puede mejorar las interacciones con la matriz dependiendo del método utilizado en la funcionalización. Por lo tanto, la multifuncionalidad es un parámetro muy importante para la preparación de nanocomposites híbridos ya que las propiedades combinadas de las nanofases pueden

conducir a la producción de un nuevo material con un conjunto bastante diverso de propiedades. Además, el costo del producto final puede reducirse, al utilizarse menores contenidos de grafeno.

La unión entre las nanofases individuales juega un papel muy importante en las propiedades fisicoquímicas finales de un nanocomposite reforzado con nanofases híbridas. Se han explorado varias estrategias para aumentar la afinidad entre las nanofases, tales como la funcionalización química, la mezcla en solución, el crecimiento de una nanofase sobre otra, la mezcla mecánica, etc.

Como el grafeno forma aglomerados muy fácilmente debido a su elevada área específica y a las interacciones van der Waals, uno de los métodos que se han explorado para evitar esta aglomeración es la modificación del grafeno con otros nanomateriales. Por supuesto, esto puede tener un costo, ya que la funcionalización del grafeno (o el uso de GO) para mejorar la unión con otros nanomateriales expande los sitios reactivos del grafeno, lo que conduce a la formación de enlaces covalentes significativamente menos fuertes entre la matriz y la nanofase híbrida final.

1.5.1.1. Nanocompuestos híbridos de grafeno/LI

El desarrollo de nanocomposites poliméricos con grafeno y líquidos iónicos como nanofases dispersas es una de las líneas más novedosas de aplicación del grafeno. Las primeras publicaciones datan de 2013 y desde entonces, el número de publicaciones ha crecido de forma exponencial, aunque hasta el momento no haya alcanzado grandes cifras, según los registros en la base de datos *ISI Web of Science* (Figura 1.13).

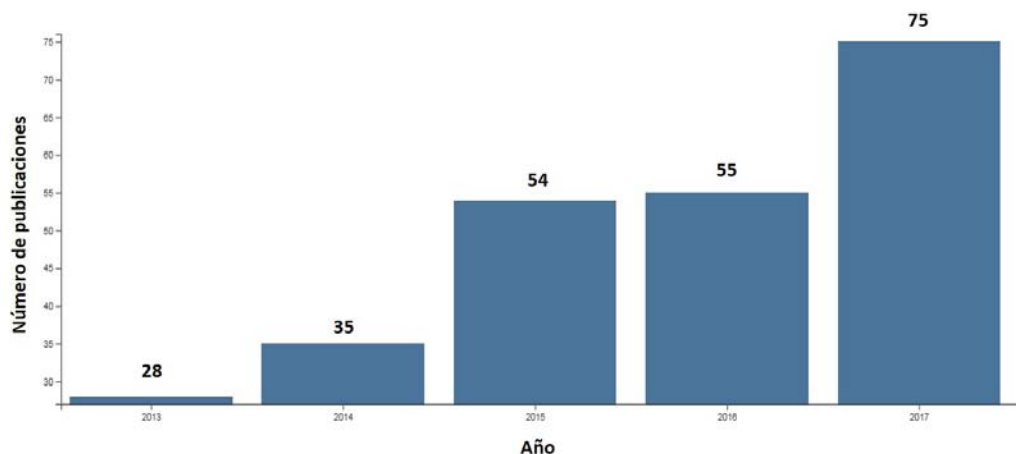


Figura 1.13. Número de publicaciones en *ISI Web of Science* de nanocomposites poliméricos con grafeno y líquido iónico

Durante estos años, aunque los líquidos iónicos derivados de imidazolio han ayudado a la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno, suscitando un interés creciente; todavía no se ha realizado ninguna revisión exhaustiva sobre el tema.

Zhou, X.S. et al. [190], demostraron que las láminas de grafeno se dispersaban de forma estable en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio mediante funcionalización no covalente. Posteriormente, Yang et al. [206] utilizaron estas láminas de grafeno funcionalizadas con LI como nanorefuerzo en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), comprobando que se integraban homogéneamente en la matriz, lo que producía

una mejora en la conductividad eléctrica con un bajo umbral de percolación y a grandes aumentos en el módulo de almacenamiento, en la temperatura de transición vítrea (T_g) y en la estabilidad térmica del nanocomposite en relación al PMMA puro.

Recientemente se han obtenido nuevos nanocomposites con propiedades mejoradas por adición de grafeno modificado por LI a resina epoxi [132, 207]. Qing, Lyu et al. [208] han utilizado un líquido iónico derivado de imidazolio para modificar la superficie de las láminas de GO mediante un método barato y simple y obtener un refuerzo para incorporarlo a una matriz de resina epoxi. El espacio entre capas de las láminas GO se incrementó por la intercalación del LI, lo que facilitó enormemente la dispersabilidad del óxido de grafeno en solventes orgánicos y en la matriz epoxi. La adición de un 0,4% en peso de óxido de grafeno modificado con el LI produjo un aumento del 12% en la resistencia a la flexión (141,3 MPa), un aumento del 26% en el módulo de flexión (4,69 GPa) y un aumento del 52% en la resistencia al impacto (18.7 kJ/m²), en comparación con la resina pura. Además, también se consiguió una mejora en la conductividad térmica y en la estabilidad térmica de los nanocomposites preparados con el GO modificado.

Wang, L et al. [209] ha utilizado un líquido iónico, en concreto el cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio (DMC), para la funcionalización no covalentemente del grafeno en el proceso de reducción del óxido de grafeno (GO). Los resultados mostraron que el DMC modificó con éxito el grafeno a través de la interacción iónica- π manteniéndose la integridad de la estructura del grafeno. Además, después del proceso de reducción, algunos grupos hidroxilo se introdujeron en DMC-rGO. Posteriormente, el óxido de grafeno modificado se incorporó a una matriz de poli (alcohol vinílico) (PVA) mediante la técnica de mezcla en solución para fabricar nanocomposites DMC-rGO/PVA. En virtud de las propiedades intrínsecas conseguidas en el DMC-rGO, los nanocomposites obtenidos con la nanofase modificada con líquido iónico presentaron mejoras considerables en las propiedades mecánicas, así como un aumento notable en la estabilidad térmica.

Aunque se ha probado el potencial de estas láminas de grafeno funcionalizado no covalentemente con LI como material de refuerzo de polímeros, sin embargo los estudios sobre el uso de estas nanofases obtenidas mediante funcionalización covalente para desarrollar nanocompuestos poliméricos son pocos y escasos.

Recientemente, Xiong et al. [210] han demostrado que la adición de óxido de grafeno modificado con líquido iónico a una matriz elastomérica de bromobutilo, mejoró la estabilidad térmica de los nanocomposites obtenidos.

En otros trabajos similares [211, 212], también se ha comprobado que la adición de nanofases de carbono modificadas con líquido iónico en la matriz polimérica mejoró las propiedades mecánicas, eléctricas y la estabilidad térmica de los nanocomposites obtenidos, debido a una mejor dispersión de las nanofases modificadas en las matrices poliméricas.

1.6. Métodos de preparación de nanocomposites

La síntesis y fabricación de nanocomposites son procesos de gran importancia, ya que el método de preparación influye sobre las propiedades finales del material. Dependiendo del nanorrefuerzo y de la aplicación que se quiera dar al producto final se requerirá emplear un método u otro. En la preparación del nanocomposite es de vital importancia la morfología y la dispersión homogénea del nanorrefuerzo en la matriz polimérica, ya que las

propiedades y aplicabilidad del material final, van a depender fuertemente de ellas [213]. Son muy numerosos los trabajos que se han realizado para mejorar la exfoliación del grafeno en estas matrices [214-228].

Las propiedades finales de los nanocomposites poliméricos basados en grafeno van a tener una gran dependencia de las condiciones de proceso utilizadas durante su obtención [53, 229, 230]. La presencia de grupos funcionales en las nanofases de grafeno es fundamental para reducir la cantidad de refuerzo y conseguir una buena dispersión y distribución en la matriz polimérica.

El principal problema para la dispersión de los nanorrefuerzos en los polímeros termoplásticos es la elevada viscosidad que provocan en el polímero fundido, por lo que se requiere la utilización de equipos de alta capacidad de mezcla. La obtención de los nanocomposites puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de técnicas de procesado e incluso una combinación de varias de ellas. A escala industrial son habituales los métodos de mezclado por cizalla, seguido de extrusión, coextrusión o moldeo por inyección. Igualmente son comunes los métodos de prensado (prensa hidráulica y platos calientes), o extrusión para la obtención de fibras. Mediante estas técnicas se pueden desarrollar piezas de diversas formas y tamaños para componentes estructurales que podrían ser empleados en el sector aeroespacial o de la construcción [196, 231].

En los polímeros termoestables se suele dispersar el nanorrefuerzo mediante diversos métodos (agitación mecánica, ultrasonicación, etc.) antes de la fabricación final del nanocomposite. El procesado final para la obtención del material se puede realizar mediante tecnologías de moldeo en fundido, como por ejemplo moldeo por transferencia de resina asistido por vacío para evitar la presencia de defectos.

Los métodos más ampliamente utilizados para la incorporación de nanofases de carbono en matrices poliméricas son el método de mezcla en disolución [227, 232, 233], el método de mezcla en fase fundida [234, 235], el método de polimerización in-situ [34, 236-239] o bien una combinación de estos.

1.6.1. Método de polimerización in-situ

Se trata de un método ampliamente utilizado para la preparación de nanocomposites poliméricos basados en derivados de grafeno, tales como GO y rGO, que implica la incorporación de la nanofase durante la polimerización del monómero para mejorar la dispersión entre ambas fases durante la reacción, dando lugar a una mayor interacción entre el polímero generado y el nanorrefuerzo [198].

La principal ventaja del método es que permite que los monómeros presentes dentro y fuera de las capas intermedias del nanorrefuerzo, al polimerizar promuevan su exfoliación eficiente en hojas individuales en la matriz polimérica [240]. Además, con este método se pueden obtener nanocomposites con hasta un 50% en peso de nanofases. Por el contrario, una desventaja es la necesidad de que uno o ambos componentes sean modificados superficialmente para lograr una mayor afinidad entre ellos.

La polimerización in-situ es el proceso utilizado para la preparación de nanocomposites de matrices insolubles y térmicamente inestables, que no pueden ser procesadas por los métodos de disolución o de mezcla fundida.

Este método se ha aplicado extensamente para obtener nanocomposites de resina epoxi [208, 241-246]. Otros ejemplos de nanocomposites que se han obtenido con este método, incluyen matrices de PE [247, 248], PP [249-255], PS [218, 256-259], PMMA [260], PANI [261], PA6 [262], PI [263-265] y silicona [198].

1.6.2. Método de mezcla en disolución

Es uno de los métodos más utilizados para preparar nanocomposites poliméricos basados en grafeno, ya que es generalmente con el que se alcanza una óptima dispersión, estando especialmente indicado para matrices poliméricas de alto peso molecular. Se trata de un método muy simple y que no requiere de equipos especializados. Consiste en mezclar el polímero disuelto con el nanorrefuerzo mediante agitación y evaporar posteriormente el disolvente.

El proceso consta de tres etapas (Figura 1.14). En una primera etapa se dispersa la nanofase de grafeno en el disolvente y se mezcla con el polímero (a temperatura ambiente o temperatura elevada) con la ayuda de ultrasonidos. Posteriormente la dispersión resultante se extiende sobre una superficie adecuada para que se produzca la evaporación del disolvente, obteniendo un film del nanocomposite que se lava y seca para eliminar cualquier resto del disolvente.

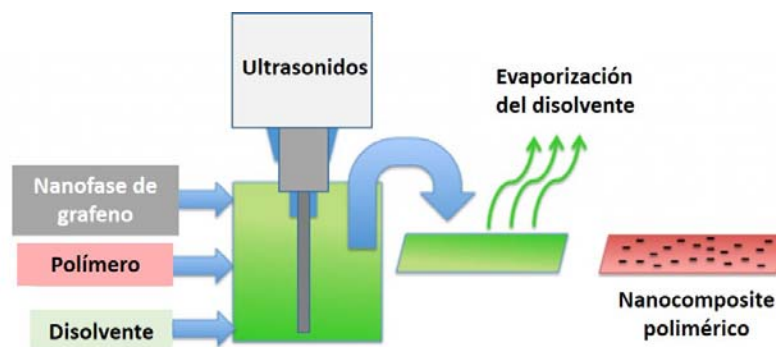


Figura 1.14. Esquema del método de mezcla en disolución

Este procedimiento ha sido muy empleado en la preparación de nanocomposites basados en grafeno, aunque la presencia de trazas de disolvente tras la evaporación, en algunas ocasiones conlleva a una plastificación del material final. Por otro lado, la mezcla en disolución ayuda a mejorar la dispersión separando las láminas de las nanofases en capas individuales. Esta técnica permite el empleo de diferentes disolventes (acuosos u orgánicos), teniendo en cuenta la dispersabilidad de la nanofase y la solubilidad del polímero en el disolvente.

El proceso ha sido ampliamente utilizado debido a que la mezcla vigorosa de las nanofases de grafeno y del polímero en el disolvente aumenta significativamente la distribución y dispersión de estas. Además, es rápido, fácil de aplicar y se consigue un alto control sobre el comportamiento de los componentes. Sin embargo, las principales desventajas de este método radican en el uso de grandes cantidades de disolvente y en los problemas de agregación de las nanofases que aparecen durante las etapas de mezcla y la posterior evaporación del disolvente [53, 266].

Con este método se han preparado nanocomposites de LDPE con grafeno funcionalizado con dodecil amina, utilizando xilano como disolvente observando un aumento de la estabilidad térmica, de la temperatura de cristalización y en las propiedades barrera frente a gases, en los nanocomposites obtenidos [267]. También se ha utilizado para obtener nanocomposites de PVOH [268], PMMA [232], PC [269], PCL [270] y PU [271]. Son numerosos los trabajos sobre las mejoras que se consiguen en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de HDPE [240, 272-276] y PP [223, 277] mediante la incorporación de nanofases de carbono, usando el método de mezcla en disolución.

1.6.3. Método de mezcla en fase fundida

Este método es reconocido como el más práctico y que puede ser fácilmente adaptado para la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno, debido a su bajo coste y simplicidad, lo que facilitaría una producción a gran escala para aplicaciones comerciales. Además, es un proceso libre de disolventes y por tanto respetuoso con el medio ambiente.

En el proceso, la nanofase de grafeno y el polímero se introducen en la extrusora a través de un sistema de alimentación (feeder) y se aplica una elevada velocidad de cizalla para dispersar las nanofases en la matriz polimérica previamente fundida, mediante técnicas de mezcla convencionales tales como una extrusora de doble husillo [234, 278-287]. Este método permite que las nanofases de grafeno sean exfoliadas en la masa viscosa de la matriz polimérica suprimiendo las interacciones superficiales y favoreciendo la dispersión de los componentes (Figura 1.15).

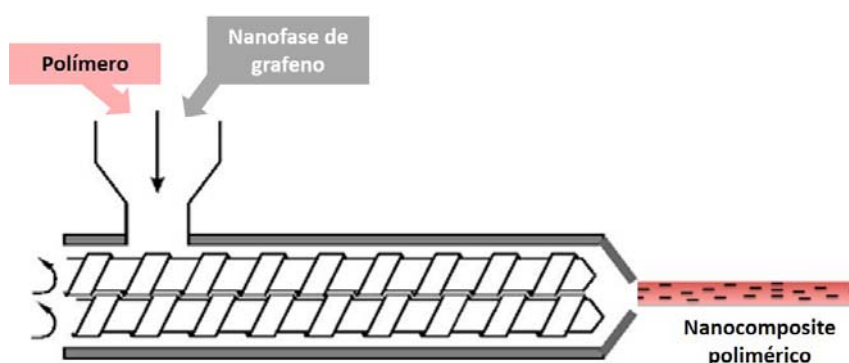


Figura 1.15. Esquema del método de mezcla en fase fundida.

Sin embargo, las altas temperaturas que se requieren para el procesado puede fragmentar las láminas de grafeno, disminuyendo significativamente la relación de aspecto, además de los problemas que aparecen a la hora de incorporar estas nanofases a las matrices, debido a la elevada área superficial que presentan, lo que hace muy difícil evitar su aglomeración y conseguir una buena dispersión y distribución.

Además, la preparación mediante fusión de estos nanocomposites puede resultar difícil, dado que en algunos termoplásticos que deben procesarse a temperaturas relativamente altas y que además deban mantener una alta viscosidad durante la fusión, puede ser problemático la adición de una nanofase que puede aumentar aún más la viscosidad de la mezcla fundida [288, 289].

En los polímeros termoplásticos semicristalinos, cuyas propiedades dependen de su grado de cristalinidad, la cristalización del polímero que ocurre en la superficie de la nanofase, como las fibras de carbono [290, 291] y nanotubos de carbono [292], promueve una buena adherencia de la matriz con el nanorefuerzo, lo que incrementa sus propiedades mecánicas.

Aunque son muy numerosas las publicaciones que tratan sobre el empleo de nanofases basadas en grafeno funcionalizadas para la preparación de nanocomposites poliméricos obtenidos por intercalación en solución, son bastantes más reducidas las que tratan sobre los otros dos métodos empleados para la dispersión del grafeno en las matrices poliméricas, tales como la polimerización in-situ y la intercalación en fase fundida.

De la misma manera, si bien podemos encontrar numerosos trabajos de revisión sobre nanocomposites poliméricos de PE (LDPE), HDPE, PP, PS, PMMA, PA6, poliésteres y PC basados en nanotubos de carbono [12, 293-295], son muy escasos los trabajos que tratan exclusivamente sobre el proceso de mezcla fundida de nanofases de grafeno en polímeros, es decir, sin una etapa previa de mezcla por solución [284, 296-299]. Además, en ninguno de estos trabajos se consiguen grados significativos de refuerzo en la matriz polimérica con fracciones volumétricas por debajo del 1% [300]. Algunos ejemplos de la aplicación de este método para la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno incluyen matrices de PP [234], PS [257] y PET [301].

El altísimo precio de las nanofases de grafeno, la baja estabilidad térmica de la mayoría del grafeno modificado químicamente y la dificultad para dispersar dichas nanofases en las matrices poliméricas, han dificultado su empleo. Además, el empleo de elevadas velocidades de cizalla para mejorar la dispersión del grafeno en la matriz puede causar pandeo, laminado o acortamiento de las hojas de grafeno, reduciendo así su relación de aspecto [302].

Como en el presente trabajo vamos a utilizar una microextrusora para preparar los nuevos nanocomposites de distintas matrices poliméricas, a continuación se hará una revisión específica sobre este método de mezcla en fase fundida.

1.7. Procesado de nanocomposites mediante extrusión

El procesado de los termoplásticos se realiza principalmente por extrusión pues permite fundir fácilmente el polímero, aportando un alto valor de energía durante un periodo de tiempo muy corto. Debido al suministro de calor y a la energía generada por la fricción entre los tornillos, la masa fundida se reblandece y se fuerza a salir a través de una boquilla [303]. Durante todo el proceso, la masa puede ser comprimida, mezclada, plastificada, homogeneizada, transformada químicamente y desgasificada [304, 305].

Las propiedades finales del nanocomposite van a depender del grado de homogeneidad del nanorefuerzo en el material, es decir, si se logra un buen grado de dispersión y si se consigue una adecuada adhesión interfacial [204, 306]. Además, un buen control en la dispersión de la nanofase hace que con bajos contenidos de ésta se consigan grandes mejoras, por ejemplo alcanzando la percolación reológica o eléctrica. La presencia de agregados en el material hace que no se consiga el efecto deseado en la mejora de propiedades, pudiendo llegar a empeorar las propiedades de los materiales de partida.

Como se ha comentado con anterioridad, para mejorar la dispersión de las nanofases en la matriz en los últimos años se está optando por la modificación superficial de estas [307,

308] lo que permite establecer una mejor interacción con la matriz en la región interfacial. Numerosos autores han investigado la interacción interfacial de NTC y grafeno con la matriz polimérica [309, 310].

El grafeno presenta una alta relación superficie/volumen, por lo que se establece una alta eficiencia de unión entre el nanorrefuerzo y la matriz. Generalmente, los estudios han demostrado que cuando las nanofases en capas, como el grafeno, se utilizan como nanorrefuerzos en nanocomposites poliméricos, estas nanofases se pueden encontrar apiladas, intercaladas o exfoliadas [59, 311], como se muestra en la Figura 1.16.

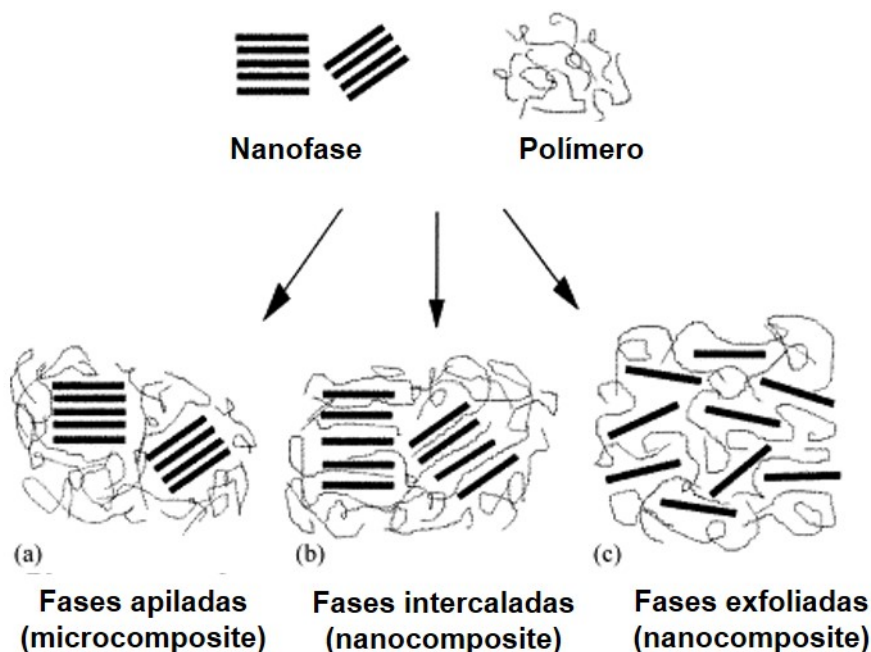


Figura 1.16. Esquema representativo de los tres estados posibles en los que se puede encontrar una nanofase en una matriz polimérica.

Cuando las cadenas de polímero no pueden intercalarse entre las láminas de grafeno se forma un compuesto de fases separadas con grandes aglomerados de láminas de grafeno apiladas [312] (Fig. 1.16 (a)). En la estructura exfoliada (Fig. 1.16 (c)) las láminas de grafeno exfoliado presentan el mayor contacto interfacial posible con la matriz de polímero, ya que el grafeno desarrolla una superficie curva arrugada que aumenta los puntos de anclaje con las cadenas poliméricas [313] lo que mejora significativamente las propiedades mecánicas del nanocomposite. Sin embargo, estas arrugas pueden reducir las propiedades intrínsecas del grafeno, como el comportamiento térmico y eléctrico debido a la reducción de su relación de aspecto [314].

Si se pretenden obtener nanocomposites exfoliados, la calidad de la dispersión depende principalmente de la extrusora y de la configuración del tornillo [315]. La exfoliación se favorece con altas velocidades de cizalla [316], mientras que largos tiempos de residencia proporciona una mejor dispersión [315]. Además, se ha demostrado que la posición por la que se introduce la carga es otro factor muy importante a tener en cuenta [317].

Sin embargo, el factor principal para conseguir una buena dispersión o exfoliación reside en la afinidad termodinámica entre la nanofase y la matriz polimérica. Cuando las

interacciones atractivas entre la matriz y la nanofase son insuficientes, se alcanza la intercalación (Fig. 1.16 (b)), pero no la exfoliación, ya que esta requiere de interacciones atractivas fuertes [318].

Se ha utilizado este método de extrusión para la exfoliación de óxido de grafeno reducido en varias matrices poliméricas de diferente polaridad (como SAN, PA6 y PC), obteniendo nanocomposites termoplásticos con la nanofase uniformemente distribuida [106].

Kim et al. [238] han utilizado este método para preparar nanocomposites de grafeno/TPU, utilizando un extrusor de doble tornillo. El umbral de percolación para estos nanocomposites se obtiene para un contenido de grafeno reducido (rGO) ligeramente superior al 0,5% en volumen, que es superior al valor obtenido para los mismos nanocomposites preparados mediante polimerización in-situ.

Zhang et al. [282] han dispersado con éxito rGO en polietilentereftalato (PET) mediante mezcla en estado fundido utilizando una extrusora Brabender. Las láminas de grafeno se dispersaron homogéneamente en la matriz de PET sin la aparición de ningún aglomerado grande, lo que puede deberse a la buena interacción entre los grupos funcionales hidroxilo presentes en la superficie de la nanofase y los grupos carboxilo y ésteres polares presentes en la estructura del PET.

Steurer et al. [106] han utilizado una técnica combinada para obtener nuevos nanocomposites de rGO en distintas matrices poliméricas: PP, PC, PA6 y SAN. En primer lugar, prepararon mezclas en disolución de rGO con cada polímero, utilizando los disolventes adecuados en cada caso, para obtener los nanocomposites homogéneos, que tras secarse, se procesaron en estado fundido con la ayuda de una microextrusora de doble husillo. Todas las muestras se procesaron a 100 rpm durante tres minutos. La temperatura de mezcla en fusión fue de 210°C para SAN y PP, 250°C para PA6 y 280°C para PC. Los umbrales de percolación ocurrieron a 4%, 2,5%, 5% y 7,5% en peso para SAN, PC, PP y PA6, respectivamente.

En el caso de las matrices de PC y PP los umbrales de percolación son los mismos que los obtenidos para los nanocomposites preparados con NTCM, mientras que para los nanocomposites de SAN y PA6 los umbrales de percolación obtenidos son significativamente más bajos que los obtenidos para los nanocompuestos basados en NTCM.

1.7.1. Estudio de las variables y optimización del proceso

La extrusión de plástico es aún hoy día un proceso desafiante para muchos fabricantes e investigadores que intentan mejorar la calidad de las piezas extruidas, reducir los tiempos de producción y los costes asociados al proceso. La complejidad del proceso de extrusión y la gran cantidad de parámetros que intervienen conlleva una gran dificultad para su control.

En general, las principales causas de los problemas de calidad que aparecen en las piezas extruidas están relacionados bien con el material o con el desconocimiento del proceso. Por tanto, la determinación de los parámetros óptimos del proceso de extrusión va a influir decisivamente en la productividad, la calidad y los costes de producción.

Hasta hace unos pocos años, los ingenieros de producción usaban distintos métodos basados en ensayos y error para determinar el ajuste óptimo de los parámetros de proceso.

Sin embargo estos métodos no son adecuados en el escenario global actual, debido a la creciente complejidad del diseño del producto y al requisito de características de calidad de respuesta múltiple.

Muy pocos investigadores han intentado determinar estos parámetros de proceso para obtener una calidad constante de las piezas extruidas. Con la reciente aparición en el mercado de nuevas extrusoras de tamaño reducido, se hace viable la obtención de estos nuevos nanocomposites en matrices termoplásticas mediante la incorporación de cantidades muy pequeñas de estas nanofases.

Aunque son muy numerosas las referencias bibliográficas sobre la fabricación de nanocomposites de matrices poliméricas reforzadas con refuerzos de tamaño nanométrico (nanoarcillas, nanotubos, grafeno, etc) son muy escasas las que discuten la influencia de las condiciones del proceso de extrusión sobre la estructura de los nanocomposites durante la etapa de fusión [319-326], con el fin de establecer estrategias que permitan obtener nanocomposites altamente exfoliados.

Un aspecto importante del proceso en estado fundido es la etapa de mezcla, donde se rompen los aglomerados de las nanofases hasta conseguir láminas individuales. En este sentido, varios estudios han revelado que el estado de dispersión de los nanocomposites es sensible a la velocidad de cizalla y al tiempo de residencia [315, 327-332].

La posibilidad de configurar los tornillos de extrusión con distintos tipos de elementos (transporte, de retorno, mezcladores, amasadoras, etc.) permite variar las propiedades del flujo y algunos parámetros del proceso, tales como la relación de llenado, la velocidad de cizalla y el tiempo de residencia, lo que va a influir en la distribución y dispersión de las nanofases de grafeno en la matriz polimérica.

Un trabajo publicado por Domenech [333], demuestra como la energía mecánica específica (SME = la energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión) puede utilizarse para describir la influencia que ciertos parámetros de extrusión, como la velocidad de rotación del tornillo, el caudal de alimentación y la temperatura del cilindro, tienen sobre la dispersión de nanoarcillas en matrices de polipropileno.

1.7.2. Diseño de experimentos

En 1920, por primera vez el estadístico inglés R. A. Fisher estudió el efecto de múltiples variables simultáneamente y desarrolló una poderosa técnica estadística, conocida como Diseño de Experimentos (DOE) [334], una excelente herramienta que permite investigar los efectos de las variables de entrada (factores) sobre una o varias variables de salida (respuestas).

Estos experimentos consisten en una serie de ejecuciones, o pruebas, en las que se realizan cambios intencionados en las variables de entrada (niveles) y se recogen datos de las variables de salida (efectos).

Cada tipo de diseño tiene su aplicación recomendada. Los experimentos factoriales se emplean en todos los campos de la investigación, son muy útiles en investigaciones exploratorias en las que poco se sabe sobre muchos factores, y muy frecuentemente se utilizan en investigaciones comparativas.

Los experimentos factoriales se diferencian por el número de factores (variables) a estudiar y el número de niveles (valores) por factor, así podemos tener 2×2 , 2×3 , 2×4 , ... 3×2 , 3×3 , 3×4 , ... 4×2 , 4×3 , 4×4 , etc. donde el primer número indica el número de factores y el segundo, los niveles por factor. Como se puede comprobar, en estos experimentos el número de ensayos aumenta de manera considerable con el número de factores y de niveles por factor, de manera que en la práctica es muy raro utilizar diseños factoriales completos con más de 5 factores por la gran cantidad de ensayos necesarios a realizar [335, 336].

Un camino alternativo son los llamados diseños factoriales fraccionados en los que reduce el número de experimentos seleccionando sólo un pequeño conjunto de todas las posibles combinaciones experimentales. En estos diseños se supone que muchas de las interacciones entre factores son nulas, lo que permite estudiar el efecto de un número elevado de factores con un número relativamente pequeño de ensayos (diseño en cuadrado latino donde se suponen nulas todas las interacciones, de forma que 3 factores de k niveles serían k^2 ensayos frente a los k^3 ensayos que se obtendrían en el diseño factorial completo).

A nivel industrial, donde es usual la existencia de muchos factores que afectan a la respuesta y además suelen haber numerosas restricciones de tiempo, de recursos o de otra índole, una estrategia más atractiva es usar una técnica secuencial en la que en una primera etapa se hace un cribado de factores que posteriormente se siguen estudiando en etapas posteriores.

Los diseños factoriales 2^k son diseños en los que se trabaja con k factores, todos ellos con 2 niveles (+ y -) y son adecuados para el tipo de problemas descritos, ya que permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales. Si el número de factores k es grande, el número de observaciones que necesita un diseño factorial 2^k también es muy elevado ($n = 2^k$) [337] por lo que como ya se ha comentado se usan experimentos factoriales fraccionados a 2 niveles 2^{k-p} . Estos mantienen su ortogonalidad (su producto escalar es cero, lo que garantiza que cada efecto principal e interacción se pueda estimar de forma independiente) y se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples) por lo que para su estudio solo se necesitan 2^{k-p} observaciones.

Los diseños de superficie de respuesta (RSM) son un conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas avanzadas de diseño de experimentos que ayudan a entender mejor la respuesta y se utilizan con frecuencia para ajustar los modelos después de haber determinado los factores importantes utilizando los diseños factoriales; especialmente si se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta. La metodología RSM también proporciona un mejor análisis de las interacciones entre las variables que otros métodos de diseño experimental, de manera que su utilización proporciona una información más precisa y completa, con un número mínimo de experimentos.

Los diseños de mezcla son una clase especial de experimentos de superficie de respuesta en la que el producto bajo investigación consta de varios componentes o ingredientes. Los diseños para estos experimentos son útiles, porque muchas actividades de diseño y desarrollo en situaciones industriales involucran formulaciones o mezclas. En estas situaciones, la respuesta depende de las proporciones de los diferentes ingredientes de la mezcla.

El diseño de Taguchi es un experimento diseñado para elegir un producto o un proceso que funciona más uniformemente en el entorno de operación. En estos diseños no todos

los factores que originan variabilidad se pueden controlar. Estos factores incontrolables se denominan factores de ruido.

Los diseños de Taguchi intentan identificar los factores controlables (factores de control) que minimizan el efecto de los factores de ruido. Durante el experimento, se manipulan factores de ruido para hacer que se produzca variabilidad y luego se determina la configuración óptima de los factores de control para que el proceso o producto sea robusto o resistente a la variación de los factores de ruido. Un producto diseñado con esta meta tendrá un desempeño más consistente, independientemente del entorno en el cual se utilice.

Como se ha comentado anteriormente, para reducir el número de experimentos a un nivel práctico, el enfoque de Taguchi se inserta en la ciencia del DOE seleccionando sólo un pequeño conjunto de matrices ortogonales (OA), a partir de todas las posibles combinaciones experimentales, que incluye todas las combinaciones independientes de los factores elegidos [338].

En todo diseño de experimentos es importante distinguir entre las mediciones de repetición y de réplica. Las mediciones de réplica son múltiples mediciones de la respuesta tomadas con la misma combinación de valores de configuración de los factores. Las mediciones de repetición se toman durante la misma ejecución experimental o en ejecuciones consecutivas, mientras que las mediciones de réplica se toman durante ejecuciones experimentales idénticas pero separadas, que suelen estar aleatorizadas.

La aleatorización es una técnica utilizada para equilibrar el efecto de las condiciones externas o no controlables que pueden influir en los resultados de un experimento. Al aleatorizar el orden en el que se realizan las ejecuciones experimentales, se reduce la probabilidad de que las diferencias en los materiales o en las condiciones del experimento influyan considerablemente los resultados. La aleatorización también permite estimar la variación inherente de los materiales y de las condiciones, de manera que se puedan hacer inferencias estadísticas válidas con base en los datos del experimento.

1.7.3. Método de Taguchi & ANOVA

Antes de comenzar con las series de pruebas experimentales en un proceso concreto, el enfoque de Taguchi decide todo el procedimiento o método, es decir, los factores, los niveles, cómo se ejecutan las pruebas y cómo se analizan los resultados. Estos pasos están en contraste con las técnicas tradicionales en las cuales algunas ideas iniciales son probadas, seguidas por otras ideas y pruebas y así sucesivamente. El enfoque de Taguchi tiene consistencia y reproducibilidad a diferencia de otros métodos estadísticos, de ahí que pueda emplearse para obtener los mejores valores de variables de proceso, llamados valores óptimos en la terminología de Taguchi, con un número mínimo de investigaciones.

El método de Taguchi [339] utiliza un diseño de matrices ortogonales para estudiar todo el espacio de parámetros con un pequeño número experimentos. Los resultados experimentales, a continuación, se transforman en una señal-ruido (S/N), que se utiliza para medir las características de calidad que se desvían de los valores deseados. Por lo general, hay tres categorías de característica de calidad en el análisis de la S/N: a) El menor de la mejor, b) El más alto de la mejor y c) El nominal de la mejor.

Independientemente de la categoría de la característica de calidad, una mayor relación de S/N corresponde a una mejor característica de calidad. Por lo tanto, el nivel óptimo de los parámetros del proceso es el nivel de mayor S/N.

El análisis de varianza (ANOVA) es el método estadístico más común aplicado a los resultados obtenidos en un diseño factorial de experimentos, para determinar los parámetros de proceso que son estadísticamente significativos. El efecto de un factor representa la variación de la respuesta de interés del proceso que varía los niveles del mismo factor. ANOVA calcula la cantidad llamada suma de cuadrados, grados de libertad, varianza y razón de varianza y los organiza en un formato estándar [340]. ANOVA utiliza un F-test para determinar los factores estadísticamente significativos dentro del intervalo de confianza examinado. Con el S/N y ANOVA, se pueden predecir la combinación óptima de los parámetros del proceso.

Cualquier diseño de parámetros del Método Taguchi debe incluir los siguientes pasos:

- ✓ la identificación de las características de calidad y el diseño de parámetros a ser evaluados.
- ✓ determinación del número de niveles de los parámetros de diseño y posibles interacciones entre ellos.
- ✓ la selección de la matriz ortogonal apropiada y asignación de los parámetros de diseño de la matriz ortogonal.
- ✓ la realización de los experimentos sobre la base de la disposición de la matriz ortogonal.
- ✓ análisis de los resultados utilizando el S/N y ANOVA.
- ✓ selección de los niveles óptimos de los parámetros de diseño.
- ✓ la verificación de los parámetros de diseño óptimos a través del experimento de confirmación.

Por lo tanto, tres objetivos pueden alcanzarse a través del diseño de parámetros del método Taguchi, es decir: la determinación de los parámetros de diseño óptimos para un proceso o una producto, la estimación de la contribución de cada parámetro de diseño sobre las características de calidad y la predicción de las características de calidad basado en el diseño óptimo de parámetros [341].

A pesar de las ventajas señaladas esta metodología planteada por Taguchi también presenta algunas controversias. Una de las críticas se basa en la confusión de efectos que se produce en los diseños ortogonales fraccionarios que utiliza. Debido al elevado número de factores en relación con el número de tríadas, los tratamientos dados por las diferentes combinaciones de factores no se pueden estudiar en profundidad. Otro inconveniente de esta metodología es que las razones señal-ruido utilizadas no siempre proporcionan los resultados deseados. En algunos casos se puede comprobar que no hacen eficiente el uso de datos experimentales.

A pesar de los inconvenientes señalados, la filosofía de Taguchi ha tenido una fuerte influencia en el uso de la técnica de diseño de experimentos en el ámbito de la teoría de la calidad. Aunque las herramientas o los elementos estadísticos utilizados en la metodología de Taguchi no son óptimos, suponen un gran avance en la mejora de la calidad y en la aplicación de las técnicas de diseño de experimentos en este contexto.

Dado que son muchos los parámetros del proceso que tienen una influencia directa en los materiales procesados, el método de Taguchi es una herramienta útil para investigar el efecto de múltiples variables sobre las propiedades de estos materiales. Así, recientemente este método, combinado con ANOVA (análisis de varianza) se ha aplicado con éxito para la optimización de los parámetros de varios procesos industriales, tales como la producción de recubrimientos metálicos sobre materiales compuestos [342], la fabricación de juntas híbridas de plástico y metal para aplicaciones en dispositivos médicos [343], la síntesis de nanopartículas de ZnO con tamaño mínimo [344], el análisis tribológico de fibras compuestas [345] y en el procesamiento de materiales plásticos [346, 347].

Se utiliza comúnmente en la industria de inyección de plástico como una sólida técnica de optimización para aplicaciones que van desde el diseño del producto o el diseño del molde y desde la selección óptima del material hasta la optimización de los parámetros del proceso de inyección [348-352].

Villmow et al. [353] han estudiado la influencia de los parámetros de inyección sobre la resistividad eléctrica de nanocomposites de polipropileno (PP) y nanotubos de carbono (NTC) utilizando un diseño factorial de cuatro factores manteniendo la presión, la velocidad de inyección, la temperatura del molde y la temperatura de fusión. La muestra obtenida con la menor temperatura de fusión y la mayor velocidad de inyección mostró una mejor dispersión de los NTC en comparación con las piezas inyectadas a baja velocidad y alta temperatura de fusión [353].

Chandra et al. [354] en su trabajo de preparación de un nanocomposite de PC+NTC para conseguir una distribución homogénea de nanotubos y alcanzar una alta conductividad eléctrica, indica que estos nanocompuestos deben procesarse a altas temperaturas de fusión y bajas velocidades de inyección.

Recientemente, el grupo de Stan [355] ha publicado un estudio sobre la influencia de los parámetros del proceso en el nanocomposite (PP/NTC) para mejorar las propiedades mecánicas. Comprueban que los parámetros del proceso de moldeo por inyección afectan al grado de cristalinidad de los polímeros moldeados, lo que podría afectar las propiedades físicas y mecánicas de las piezas moldeadas. Por otra parte, el efecto de la cristalinidad sobre las propiedades mecánicas es menos significativo que el efecto de los nanotubos de carbono. En este trabajo concluyen que el parámetro del proceso más significativo es la presión de inyección.

Aunque son varios los trabajos que tratan sobre la optimización del proceso de inyección de plásticos, son bastantes escasos los que tratan sobre la optimización del proceso de extrusión y menos aún sobre la optimización del proceso para preparar nanocomposites basados en grafeno.

Shahdan et al. [356] en el año 2016 han publicado un estudio sobre la optimización de los parámetros del proceso para obtener un nanocomposite PLA/grafeno mediante el método de mezcla fundida, usando una miniextrusora. Se fabricaron distintos nanocomposites con distintas concentraciones de grafeno y distintas condiciones de mezcla (temperatura de mezcla, velocidad del tornillo y tiempo de mezclado). Los parámetros de procesamiento óptimos se determinaron a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción. Del análisis de los resultados, deducen que el procesamiento óptimo del nanocomposite se consigue a 180°C de temperatura de mezcla, 100 rpm de velocidad de extruder y 14 min de

tiempo de mezcla. Las micrografías SEM obtenidas confirmaron la dispersión de las placas de grafeno en la matriz del polímero.

También recientemente Ghasemi et al. [357], han utilizado un diseño de experimentos de acuerdo con la metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar los efectos de tres variables, sobre las propiedades mecánicas de nanocomposites mixtos basados en grafeno y talco. A partir del análisis de varianza (ANOVA), se encontró que el talco y las placas de grafeno desempeñan un papel significativo en las propiedades mecánicas y morfológicas de los compuestos, tal y como se pudo comprobar con las micrografías SEM y en los valores de la T_g (DSC).

1.8. Propiedades de los nanocomposites de grafeno

Los nanocomposites poliméricos basados en grafeno resultan de gran interés ya que mejoran las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, estabilidad UV, resistencia frente a la abrasión y propiedades biomédicas, entre otras, de las matrices poliméricas [244, 358-362].

Como se ha comentado con anterioridad, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, son las nanofases basadas en grafeno más utilizadas para la obtención de nuevos nanocomposites de matrices poliméricas con propiedades físicas mejoradas. Las propiedades finales del nanocomposite obtenido van a depender de diversos factores, como son el método empleado para su obtención, del tipo de nanofase de grafeno, de su relación de aspecto y del porcentaje añadido.

Algunas condiciones de proceso o métodos que son buenos para una propiedad pueden no ser adecuados para otras. Así, el GO funcionalizado en superficie generalmente mejora las propiedades mecánicas de los nanocomposites obtenidos pero reduce de manera considerable sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, es muy importante optimizar las diversas condiciones de proceso para obtener los nanocomposites con las propiedades deseadas.

Desde el descubrimiento del grafeno, varios polímeros como resina epoxi [241], polimetilmetacrilato [299, 363, 364], poliestireno [256, 365, 366], polipropileno [367, 368], polietileno [369] y poliuretanos [238, 370, 371], entre otros, han sido utilizados para fabricar nanocomposites de grafeno y evaluar sus múltiples propiedades.

Dado que en el presente trabajo se van a determinar únicamente las propiedades térmicas y dinamo-mecánicas de los nanocomposites obtenidos, a continuación se discutirán dichas propiedades.

1.8.1. Propiedades térmicas

La incorporación de nanofases basadas en grafeno puede mejorar significativamente las propiedades térmicas de estos nanocomposites, ampliando sus aplicaciones en placas de circuitos impresos, conectores, materiales de transferencia térmica, disipadores de calor, electrónica de potencia, motores eléctricos, generadores, intercambiadores de calor, etc.

La estructura del grafeno y su elevada estabilidad térmica hace que su incorporación en matrices poliméricas mejore significativamente la estabilidad térmica y la degradación a la llama de los nanocomposites. Resultados teóricos y experimentales permiten confirmar que

la conductividad térmica de matrices poliméricas se mejora significativamente con bajas cantidades de grafeno, y este incremento es significativamente mayor que con nanotubos de carbono.

La mejora en las propiedades térmicas se puede atribuir a la favorable relación de aspecto, a la geometría 2D, a la rigidez del grafeno, y a la baja resistencia interfacial en la matriz polimérica. Sin embargo, a diferencia del aumento exponencial en la conductividad eléctrica, la conductividad térmica no se ve tan favorecida, debido a que los defectos y grupos funcionales residuales en su estructura limitan su intrínseca conductividad térmica y la resistencia térmica interfacial.

1.8.1.1. Temperatura de transición vítrea

Las nanofases pueden impedir el movimiento de las cadenas de polímero debido a las interacciones interfaciales con la matriz. Los estudios han confirmado que tanto la temperatura de transición vítrea (T_g) como la amplitud de la transición pueden verse afectadas por estas nanofases [372, 373].

Entre los factores que influyen en la T_g cabe citar las dimensiones de los nanocargas [372-374] y la estructura química de las matrices poliméricas [375]. La interacción del refuerzo con la matriz determinará el grado de cambio de T_g . Así, una interacción fuerte provocará un aumento de la T_g [376, 377] con respecto a la de la matriz pura. También, los enlaces de hidrógeno en la interfase polímero-nanofase pueden aumentar la T_g con relación a los valores de la matriz [376, 378].

Las placas de grafeno con mayor relación de aspecto, mayor rugosidad superficial y que están bien dispersas en el polímero conducen a un nanocomposite con mayor T_g . Ramanathan et al. [232] han obtenido nanocompuestos de PMMA con nanofases de grafeno con valores de T_g 30°C por encima del PMMA puro, con porcentajes de nanofase del 1-5% en peso. Cuando estas nanofases se reemplazaron por nanofases modificadas, con tan solo un 0.05% wt de esta nanofase se consiguieron aumentos de la T_g en torno al 30% con respecto al polímero puro.

Liao et al. [378], también ha descrito que los procesos de preparación de mezcla en solución y mezcla fundida apenas producen cambios significativos en la T_g de nanocomposites polímero/grafeno o polímero-GO, mientras que el proceso de polimerización in-situ con grafeno no modificado o mezcla de disolvente con grafeno químicamente modificado o GO, provoca un aumento de la T_g . Los autores atribuyen esta mejora a la unión covalente entre el grafeno y el polímero.

1.8.1.2. Estabilidad térmica

Los polímeros tienen un coeficiente de expansión térmica elevado comparado con los metales. La adición de nanofases como nanoclays o nanotubos de carbono reduce la expansión térmica de los polímeros, limitando el movimiento de un volumen significativo de las cadenas del polímero debido a su interacción con las nanofases.

El grafito tiene un coeficiente de expansión térmica positivo y cuando se incorpora a los polímeros no reduce la expansión de los mismos [15]. Sin embargo, se ha comprobado que la incorporación de rGO o NTC en resinas, sí reduce su expansión térmica.

Estas nanofases tienen un coeficiente de expansión térmica negativo y, por lo tanto, los nanocomposites que contienen rGO o NTC aumentan su estabilidad térmica, disminuyendo su coeficiente de expansión. Liu et al. [184] han comprobado que la temperatura de degradación de PS aumenta de 400 a 450°C cuando se añaden placas de grafeno. También se ha observado que la estabilidad térmica de nanocomposites PMMA/grafeno es superior a la del PMMA puro [232].

1.8.2. Propiedades dinamo-mecánicas

Las propiedades dinamo-mecánicas son de vital importancia para los nanocomposites poliméricos. Estas propiedades, que se determinan mediante análisis dinamo-mecánico (DMA), dependen del tamaño del relleno, de su forma, orientación e interacción con la matriz polimérica [379].

Mediante DMA se determina el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), el comportamiento de amortiguación ($\tan \delta$) [380], las relajaciones primarias, la temperatura de transición vítrea (T_g) [381] y otros parámetros como la fragilidad dinámica [382], el grado de enredo [383], la densidad de entrecruzamientos [384] y la variación no Arrhenius de los tiempos de relajación con la temperatura [385].

Se han publicado varios estudios sobre las propiedades dinamomecánicas de nanocomposites poliméricos. Xiang et al. [386] han estudiado el comportamiento mecánico de grafeno funcionalizado en compuestos de poliuretano, observando como las propiedades dinamomecánicas fueron mejoradas debido al efecto sinérgico de las nanofases incorporadas, obteniéndose un incremento en el módulo de almacenamiento con la concentración del refuerzo.

Wang et al. [387] ha estudiado el comportamiento a fluencia y la recuperación de nuevos nanocomposites de poliestireno reforzados con óxido de grafeno reducido. Además de la resistencia a la tracción, otras propiedades de estos compuestos como la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad se ven incrementados con la adición de la nanofase a la matriz de poliestireno. Además comprobaron la mejora a fluencia y la recuperación de los compuestos.

Lin et al. [388] han estudiado la evolución de las propiedades dinamomecánicas de nanocomposites de polietileno de alta densidad reforzados con nanoplacas de grafeno y óxido de grafeno. Han comprobado un aumento en el módulo de almacenamiento conforme aumenta el porcentaje de nanorrefuerzo. En cuanto al módulo de pérdida, los valores aumentan con la carga, dado que el aumento que se produce en la rigidez conduce a una viscosidad efectiva más alta en el material, de acuerdo con el modelo de Kelvin-Voigt [389]. Examinando la tangente de pérdida, el valor más bajo lo presenta el HDPE puro y en general este valor aumenta con mayores cargas de relleno, debido a la unión interfacial relativamente débil entre relleno y matriz [390].

Recientemente, Jyoti, J et al. [391] han descrito la mejora en las propiedades dinamo-mecánicas de nanocomposites de ABS basados en nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple. En su trabajo, estudian el efecto sinérgico de ambas nanofases sobre las propiedades mecánicas y dinamo-mecánicas de los nanocomposites preparados con nanotubos, con óxido de grafeno reducido o con una nanofase híbrida de nanotubos-óxido de grafeno. El refuerzo híbrido mejora las

deficiencias de aglomeración y los problemas de apilamiento que presentan los nanocomposites preparados con las nanofases simples, lo que redundaría en una mejora en sus propiedades mecánicas. Como consecuencia de la distribución uniforme del refuerzo híbrido, aumentan las temperaturas de transición vítrea de estos nanocompuestos, debido a la menor movilidad de las cadenas del polímero en comparación con los nanocomposites NTCM-ABS y rGO-ABS.

II. Objetivos

2. Objetivos

1. En el presente trabajo se pretende estudiar la influencia de las variables del proceso en las propiedades térmicas y dinamo-mecánicas de nuevos nanocomposites de poliestireno y polimetilmetacrilato basados en dos nanofases distintas de óxido de grafeno (GO y GO-LI), obtenidos con la ayuda de una micro-extrusora de doble husillo corrotante.
2. Preparación y caracterización de la nanofase híbrida de GO con LI (GO-LI), además de la nanofase pura GO, utilizadas en la preparación de los nanocomposites.
3. Estudiar la procesabilidad de los polímeros puros (PS y PMMA) mediante microextrusión. Se calibrará el sistema de alimentación de material, se establecerán dos perfiles distintos de temperatura de procesado y se obtendrán las ventanas de procesabilidad para cada uno de los perfiles de temperatura establecidos y para cada polímero estudiado. Las ventanas de procesabilidad permitirán conocer los valores de energía mecánica específica (SME) mínima y máxima para su procesado.
4. Se realizará un diseño de experimentos (DOE) para identificar las variables del proceso de micro-extrusión y los componentes del producto que afectan a las propiedades de los nanocomposites obtenidos.
5. Obtenidas las muestras de los polímeros puros y de los distintos nanocomposites, se determinarán sus propiedades térmicas (mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA)) y dinamo-mecánicas (mediante DMA).
6. Se realizará un análisis estadístico a fin de identificar los factores que tienen una influencia estadísticamente significativa sobre las propiedades finales de estos nanocomposites.

III. Materiales y Métodos Experimentales

3. Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales utilizados en la experimentación

En este trabajo se han estudiado las propiedades de nuevos nanocomposites de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) basados en óxido de grafeno obtenidos con la ayuda de una micro-extrusora de doble husillo corrotante.

3.1.1. Poliestireno

En este apartado se describen las características principales de la matriz termoplástica utilizada, un polímero de gran consumo como es el poliestireno (PS). Se trata de un polímero económico y resistente que forma parte del grupo de los plásticos comerciales o de gran consumo junto con las poliolefinas y el PVC. Se obtiene a partir de estireno y se encuentra disponible en una amplia variedad de grados que corresponden a diferentes métodos de fabricación y formulación con diversos tipos de aditivos.

Presenta una estructura repetitiva de moléculas de estireno como se puede observar en la Figura 3.1.

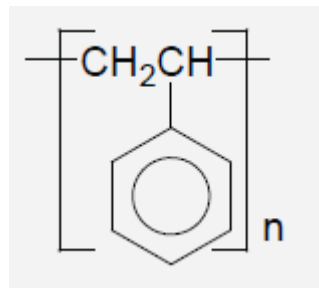


Figura 3.1. Estructura del PS.

La polimerización del estireno puro da como resultado un sólido incoloro, rígido, frágil y con flexibilidad limitada. A este poliestireno puro se lo denomina “poliestireno cristal” o “poliestireno de uso general” (General Purpose Polystyrene, GPPS) al que pertenece el grado STYRON 678E, utilizado en el presente trabajo.

Es considerado también como uno de los plásticos más fácil de procesar. Alrededor de los 140-150 °C el PS es ya fluido y puede ser fácilmente moldeado por compresión, inyección o extrusión. En el caso de la extrusión se emplean temperaturas de extrusión entre 160 y 200 °C.

No requiere secado y presenta mínimas contracciones de moldeo. Se emplea para la fabricación de piezas con diseños complicados por el método de inyección, y por el de extrusión se producen perfiles y láminas para termoconformado o cancelería. Además, se utiliza en la fabricación de estuches y cassettes, envases desechables para uso alimentario, juguetes, menaje doméstico, componentes de automoción, instrumental médico y reflectores de luz.

3.1.1.1. Propiedades del poliestireno

A temperaturas de uso habituales, el PS es un sólido amorfo de alto peso molecular, rígido, duro, resistente al agua, transparente, fácil de procesar y barato, aunque es poco resistente a la intemperie y se fractura fácilmente. El PS transmite el 90% de la luz visible, el 1% de la luz UV cercana y se comercializa como material transparente e incoloro.

La transición vítrea del PS ocurre en el intervalo de 74 a 105°C pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales en la pieza que se crean con enfriamientos rápidos y dependen por lo tanto de la historia térmica del producto. En ausencia de dichas tensiones internas, la temperatura límite de uso del PS llega hasta 94 °C, aunque esta temperatura disminuye a medida que aumentan las tensiones internas o los esfuerzos externos a los que se someta la pieza.

Presenta una buena estabilidad dimensional ya que al calentarse se expande sólo un poco más que el vidrio y los metales, aunque al diseñar los sistemas de embalaje o de aislamiento que combinen PS con otros materiales, hay que tener en cuenta las diferencias de expansión térmica.

Una limitación en las propiedades mecánicas del PS es que al someterlo a esfuerzos externos a temperaturas de uso no se deforma, es rígido, pero se generan en la pieza grietas finas denominadas *crazing* que se extienden en planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo y acaban siendo visibles a simple vista. También presenta una baja resistencia al impacto.

El PS presenta una mínima absorción de agua y resiste el ataque de algunas sustancias como ácidos, bases, aminas alifáticas, alimentos, aceites vegetales y bebidas. Sin embargo, no resiste el ataque de los hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehídos, ésteres, cetonas, aceites esenciales e insecticidas.

La Tabla 3.1 refleja las principales características del STYRON 678E

Tabla 3.1. Propiedades STYRON 678E

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,05
Índice de fluidez (MFR)	11 g/10 min
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	43
Módulo de Young, GPa	3 – 3,5
Límite elástico, MPa	23 – 27
Alargamiento a la Rotura, %	2
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ω·m	10 ¹⁷ – 10 ¹⁹
Constante dieléctrica, a 60 Hz	2,4 – 2,6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19,7 – 22,6
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	100
Coef. dilatación lineal a 20°C, μm/m·°C	90 - 150
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	77 - 94

El poliestireno utilizado ha sido de calidad Styron 678E suministrado por Trinseo. Entre sus propiedades, cabe destacar su peso molecular promedio de 280.000, una densidad de 1,047 g/cm³ a 25°C, una temperatura de transición vítrea de 100 °C y un alto índice de transmisión de luz.

Este grado de poliestireno presenta una excelente procesabilidad en moldeo por extrusión y puede emplearse para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas.

3.1.2. Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) es uno de los plásticos más utilizados en ingeniería. Se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo (Figura 3.2) y compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el poliestireno (PS) o el policarbonato (PC), aunque el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

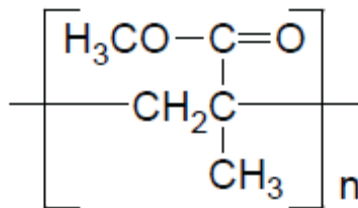


Figura 3.2. Estructura del PMMA.

La presentación más frecuente en la industria del plástico es en granza, ("pellets" en inglés), o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoconformado o para mecanizado. En granza, el acrílico es un material higroscópico, razón por lo que es necesario secarlo antes de procesarlo.

Es un material de moldeo útil para aplicaciones donde la apariencia, la resistencia y la rigidez son requisitos que justifican el coste adicional del polímero, comparado con otros plásticos.

Las aplicaciones del PMMA son múltiples: industria del automóvil, iluminación, protecciones en maquinaria, industria óptica, artículos para el hogar, señalización, cartelería, expositores, acuarios y piscinas. Las ventajas de este material son muchas pero las que lo diferencian del vidrio son: su menor peso, mayor transparencia y menor fragilidad. De los demás plásticos se diferencia especialmente por su mayor transparencia, su fácil moldeo y su posible reparación en caso de cualquier raya superficial. Últimamente encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración, sectores en los que cada vez se emplea más frecuentemente.

3.1.2.1. Propiedades del polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA), es un material transparente, rígido y duro en condiciones normales de uso (T_g de 104°C). Entre sus propiedades cabe destacar una transparencia en torno a un 93% (la mayor de los plásticos), su alta resistencia al impacto, (de diez a veinte veces la del vidrio) y su gran resistencia a la intemperie y a la radiación

ultravioleta. Es un excelente aislante térmico y acústico, la mitad de ligero que el vidrio, de dureza similar a la del aluminio y fácil de mecanizar y moldear.

Sus propiedades ópticas son particularmente interesantes ya que absorbe muy poca luz con un 4% de reflexión en la interfase polímero-aire. Así pues, la transmisión de la luz incidente normal a través de una hoja paralela de material acrílico libre de manchas es de aproximadamente del 92%, de ahí que sean muy utilizadas en el desarrollo de fibras ópticas.

El polimetilmetacrilato es un buen aislante eléctrico, especialmente a baja frecuencia, pero es inferior a la de otros polímeros menos polares como el polietileno y el poliestireno, particularmente a altas frecuencias.

En cuanto a la solubilidad del PMMA, ésta es similar a la de otros polímeros amorfos. Es así disuelto o atacado por diversos disolventes orgánicos, incluidos los alcoholes. El PMMA también es atacado por ácidos inorgánicos, pero es resistente a los álcalis, agua y disoluciones salinas en agua.

La Tabla 3.2 refleja las principales características del PMMA.

Tabla 3.2. Propiedades del PMMA (CES 2012 Edupack)

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,17 - 1,2
Precio, €/kg	1,91 - 2,1
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, MPa	63 - 78
Módulo de Young, GPa	1,3
Límite elástico, MPa	53,8 - 72,4
Alargamiento a la rotura, %	4 - 6
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ω·m	3,3 x 10 ¹⁵ - 3 x 10 ¹⁶
Constante dieléctrica a 60 Hz	3,1 - 3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0 - 19,2
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	100 - 110
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C,	90 - 162
Máxima temperatura de servicio, °C	44 - 56

En el presente trabajo se ha utilizado PMMA de la marca comercial Plexiglas® suministrada en forma de granza por la compañía Evonik Industries AG.

3.1.3. Grafeno

El grafeno utilizado para su incorporación a la matriz polimérica y preparar los nuevos nanocomposites, es óxido de grafeno fabricado y comercializado por **Avanzare Innovación Tecnológica, S.L** (España).

De las calidades que dispone AVANZARE, los óxidos de grafeno (GOx) y sus grados parcialmente reducidos son los más fáciles de compatibilizar con las matrices termoplásticas, de ahí que hallamos seleccionado el de calidad **av-GOX-40**. Se trata de

láminas de óxido de grafeno de tamaño lateral medio en torno a 40 micras, con 1 o 2 capas, un contenido de oxígeno del 30%, un grosor medio de 1-2 nm y una superficie específica de 400 m²/g (Figura 3.3).



Figura 3.3. Estructura del av-GOX-40.

Se ha estudiado la muestra mediante microscopía Raman, obteniendo el espectro mostrado en la Figura 3.4.

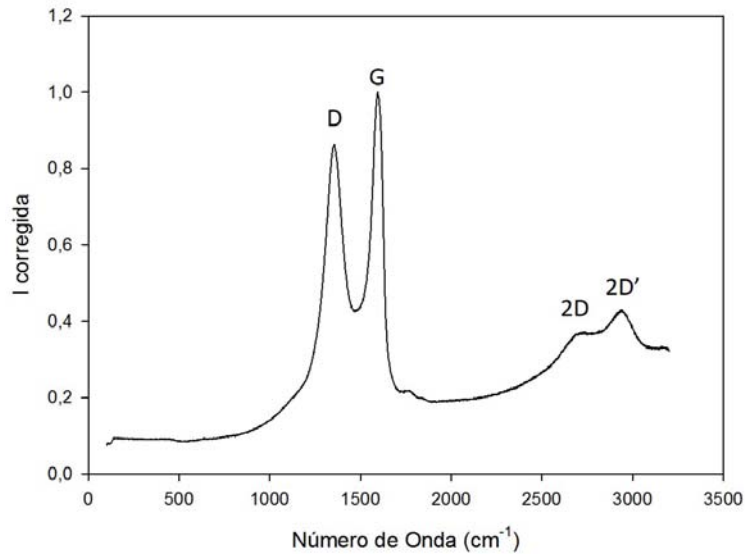


Figura 3.4. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado.

Para poder describir la información obtenida del análisis Raman realizado al óxido de grafeno utilizado, en la Figura 3.5, se representa el espectro Raman correspondiente a un grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG), acompañado del espectro del grafeno y de un óxido de grafeno.

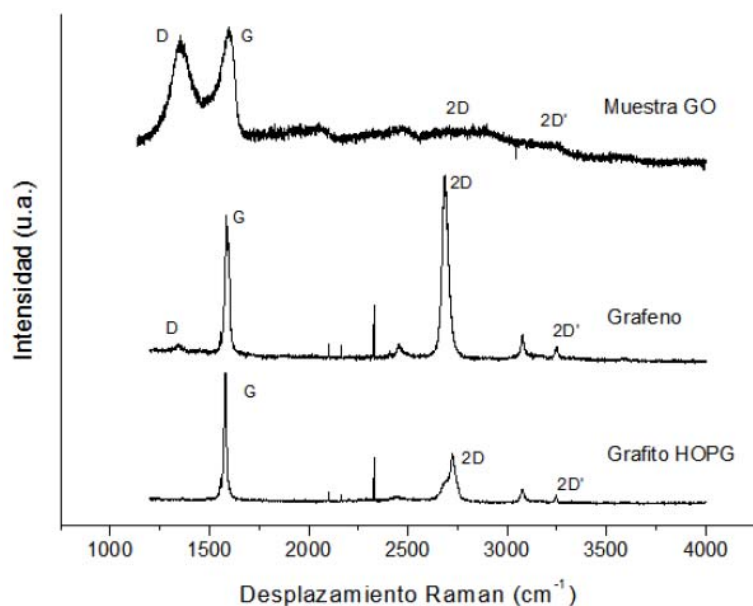


Figura 3.5. Comparativa de espectros Raman del grafito, grafeno y óxido de grafeno.

La denominada banda G, se presenta en los espectros Raman a 1582 cm^{-1} y es común tanto para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono.

En el espectro Raman del óxido de grafeno utilizado (Figura 3.4) se observa un espectro totalmente diferente, principalmente en la señal de la banda D a 1345 cm^{-1} de intensidad comparable a la banda G, debido a la presencia de áreas altamente desordenadas o al carbono amorfo. Las irregularidades presentes en la estructura se deben a que los carbonos en hibridación sp^3 unidos a grupos funcionales con oxígeno favorecen el desorden y el pliegue de las monocapas.

Por tanto la intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos en hibridación sp^3 . En la bibliografía se recoge un modelo que relaciona el cociente de intensidades de la banda D y la banda G, con el tamaño medio de los agregados o regiones con hibridación sp^2 .

También puede observarse este aumento en el desorden por el ensanchamiento de las bandas. En efecto, un aumento en el ancho a media altura de los picos, se traduce en una disminución del tiempo de vida de los fonones dispersados y por consiguiente, un aumento de los centros de dispersión que están asociados a un incremento del número de imperfecciones en la estructura.

El espectro de Raman de segundo orden se caracteriza además por una banda 2D' ancha y muy débil a 2700 cm^{-1} , reflejando asimismo una alta concentración de defectos en la estructura sp^2 para el GO utilizado.

3.1.4. Tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio (OMIMBF₄), utilizado para la modificación del óxido de grafeno, es una sal que contiene un catión de tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su estructura se muestra en la Figura 3.6.

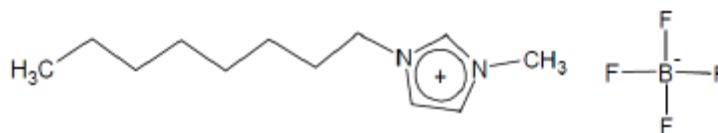


Figura 3.6. Estructura química del líquido iónico OMIMBF₄.

El líquido iónico presenta una temperatura de fusión de - 82 °C, una temperatura de descomposición de 417 °C, una densidad (20 °C): 1,12 g/cm³ y una viscosidad (20 °C) de 344,35 mm²/s.

El análisis termogravimétrico en N₂ del LI se presenta en la Figura 3.7:

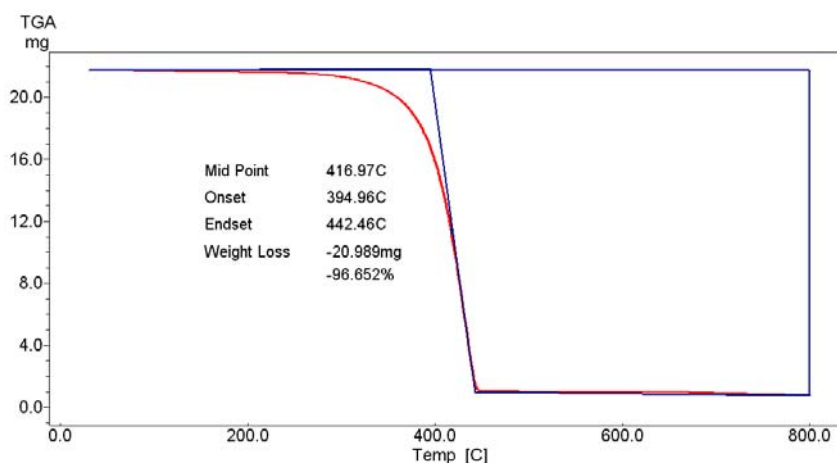


Figura 3.7. Análisis termogravimétrico en N₂ del líquido iónico OMIMBF₄.

El espectro FT-IR de este líquido iónico se muestra en la Figura 3.8.

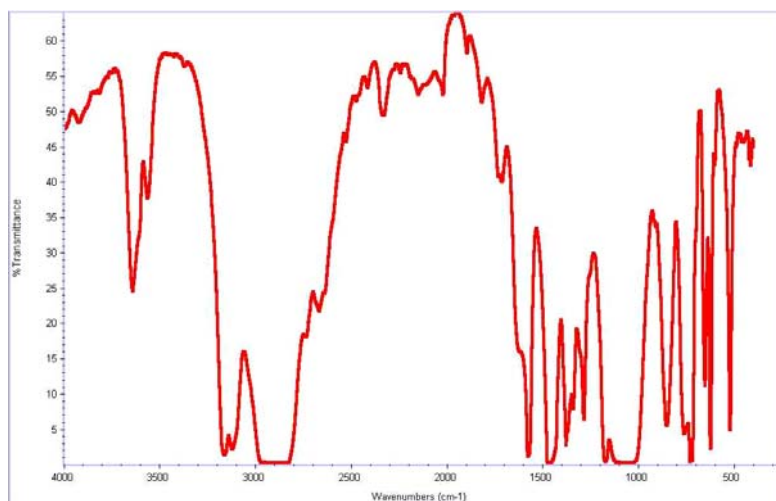


Figura 3.8. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF₄.

3.2. Equipos empleados en la experimentación

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo del presente trabajo se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado según su empleo:

1. Para la preparación de muestras.
2. En técnicas de caracterización y ensayo.

A continuación se describen brevemente los equipos utilizados.

3.2.1. Equipos empleados para la preparación de muestras

3.2.1.1. Ultrasonidos

Para la preparación de la nanofase híbrida de óxido de grafeno con el líquido iónico GO-LI y con el fin de mejorar la dispersión de las nanofases, se ha utilizado un generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius (Goettingeng, Alemania), representado en la Figura 3.9.

El dispersor puede alcanzar una potencia de salida de 400 W. La amplitud de los ultrasonidos puede variarse entre un 20% y un 100% de la potencia máxima con intervalos de tiempo entre 0,2 y 1 s. La sonda está fabricada con una aleación base titanio.



Figura 3.9. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M.

3.2.1.2. Molino ultracentrífugo

La molienda de la grana de los polímeros puros se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH (Haan, Alemania), modelo ZM 200 como el que se muestra en la Figura 3.10.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa.



Figura 3.10. Molino RETSCH, modelo ZM 200 con detalle de las cuchillas.

La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la Tabla 3.3 se resumen las principales características del equipo.

Tabla 3.3. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 μm
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

3.2.1.3. Estufa de vacío

Se ha utilizado una estufa Binder APT VD23 (Binder GmbH, Tuttlinger, Alemania) (Figura 3.11), en la preparación de la nanofase híbrida y para secar las muestras en polvo, tanto de los polímeros puros como de las distintas mezclas de los nanocomposites preparados, antes de procesarlas en la extrusora. Dicha estufa permite la calefacción y la posibilidad de conexión a vacío (presión mínima soportada de 0,01 mbar). La potencia nominal de la estufa es de 0,8 Kw y el rango de calentamiento se encuentra entre la temperatura ambiente y 200 °C, con una precisión de ± 3 °C.



Figura 3.11. Estufa de vacío BINDER ATP VD 23.

3.2.1.4. Micro-extrusora

Para obtener mezclas homogéneas de los distintos nanocomposites con las nanofases uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se utilizó una extrusora de doble husillo corrotante TwinLab 10 mm de la casa *TwinTech Extrusion Ltd, United Kingdom* (Figura 3.12).

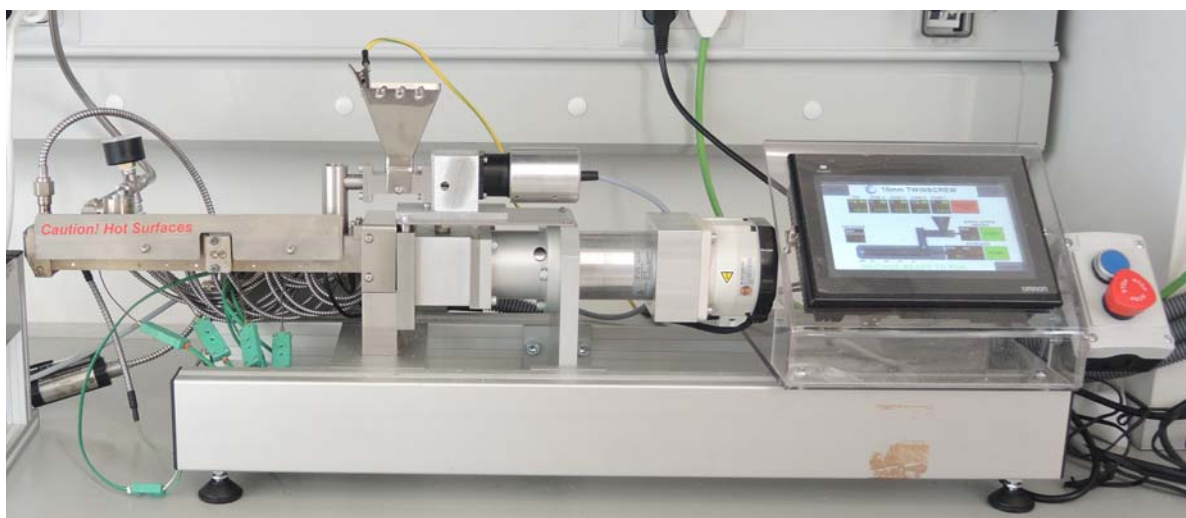


Figura 3.12. Extrusora TwinLab 10 mm.

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación). El material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

De manera general las extrusoras se clasifican en monohusillo (cuando sólo tienen un tornillo) y de doble husillo (cuando contienen dos tornillos). Nos centraremos en las

extrusoras de doble husillo, ya que la empleada en el desarrollo del trabajo es de este tipo. De éstas, las hay de diferentes tipos que se diferencian por el grado de entremezclado, el sentido de la rotación (corrotantes = mismo sentido o contrarrotantes = distinto sentido)), por el diseño de los tornillos, por la velocidad máxima de giro del tornillo y por la relación L/D (longitud/diámetro).

Las más utilizadas, por obtenerse con ellas los mejores resultados y rendimientos, son las de doble husillo corrotante, como la utilizada en este estudio. El entremezclado se refiere a la distancia máxima a la cual los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo. Dependiendo de la distancia entre los tornillos y el tamaño de los filetes, se distinguen tres tipos de entremezclado: completo, parcial y no entremezclado. Este último a su vez puede dividirse en no entremezclado con distancia y no entremezclado sin distancia, también denominado tangencial.

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material la máquina dispone de un pequeño tornillo (feeder) que permite controlar el caudal de alimentación.

El husillo (extruder) desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc.

El cilindro debe tener la longitud suficiente (L), que proporcione la mayor superficie de transmisión de calor posible, y de 16 a 40 veces mayor que el diámetro del tornillo (D), para obtener un mezclado y una homogeneización eficiente del material. La relación entre la longitud y el diámetro del husillo, se expresa como L/D . Este cociente, por tanto, determina la capacidad de plastificado del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura (perfil de temperaturas) deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora TwinLab utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de cinco zonas distintas de calefacción independientes. En la Tabla 3.4 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Tabla 3.4. Características técnicas de la extrusora TwinLab 10 mm

Número de husillos	2
Diámetro del husillo	10 mm
Largo del tornillo	250 mm
L/D	25
Sentido de giro del tornillo	Ambos a la izquierda en la dirección de desplazamiento
Velocidad giro tornillo feeder (máx)	20 rpm
Velocidad giro tornillo husillo (máx)	200 rpm
Par del husillo (máx)	4 N·m
Temperatura del cilindro (máx)	420° C

Justo a la salida de la boquilla de extrusión se dispone una bañera de enfriamiento (Figura 3.13) por la que se recircula agua termostatada a 70°C para solidificar el filamento del polímero fundido evitando su contracción, antes de cortarlo en una peletizadora de sobremesa (Figura 3.14) para obtener una granza con la granulometría necesaria para posteriormente alimentar el equipo de moldeo por inyección.



Figura 3.13. Bañera de enfriamiento.



Figura 3.14. Peletizadora de sobremesa.

La peletizadora consta de un rodillo de arrastre y unas cuchillas de velocidad ajustable mediante variador de velocidad electrónico para adecuar la velocidad de corte de la granza y obtener un tamaño entre 1 y 2 mm de largo.

3.2.1.4.1. Configuración del husillo

Como se puede ver en la Figura 3.15, la microextrusora de doble husillo corrotante, consta de dos tornillos idénticos. Como se puede observar, las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales del otro, de manera que los husillos están conjugados.



Figura 3.15. Doble husillo corrotante y conjugado.

Los elementos montados en los husillos son los responsables de impartir las fuerzas de cizalla a los polímeros y de mezclar y dispersar las cargas y aditivos que se añaden por la zona de alimentación.





Cada uno de los tornillos consta de un total de 26 elementos. Estos elementos van montados sobre una varilla de sección hexagonal de 265 mm de longitud y 3 mm de lado. El diámetro exterior de todos los elementos es de 10,5 mm.

Como se puede comprobar en la Figura 3.15, se distinguen dos clases diferentes de elementos: los elementos estándar o de transporte, contruidos como una hélice continua y los elementos mezcladores o también llamados bloques de amasado, contruidos como discos individuales.

Los elementos mezcladores se caracterizan por su longitud total, el número de discos y por el ángulo entre dos discos sucesivos. Son los encargados de distribuir y dispersar de manera óptima la mezcla de la matriz fundida con las nanofases de grafeno utilizadas.

En la Tabla 3.5, se muestran los dos tipos de elementos de transporte (Tipo A y Tipo B) con la misma geometría y distintas longitudes y los dos tipos de elementos mezcladores (Tipo C y Tipo D) que tienen la misma longitud y número de discos (4) pero con distintos ángulos de inclinación.

Tabla 3.5. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos.

Elementos de transporte		Longitud (mm)	Número de elementos
Tipo A		5,4	2
Tipo B		10,8	18
Elementos mezcladores			
Tipo C (60°)		10,8	4
Tipo D (90°)		10,8	2

La disposición de los distintos elementos montados sobre la varilla, vista de izquierda a derecha, esto es, desde la zona de dosificación (sección roscada) a la zona de alimentación, es la siguiente (Figura 3.16):



Tipo Elemento	B	C	D	C	A	B	C	D	C	A	B
Número	7	1	1	1	1	5	1	1	1	1	6

Figura 3.16. Disposición de los distintos elementos montados en el husillo.

Visto de derecha a izquierda, la configuración del husillo de trabajo se basa en una *primera zona de alimentación* compuesta por seis elementos de transporte del Tipo B, uno del Tipo A y tres elementos mezcladores. En primer lugar se monta un elemento del Tipo C (60°) de manera que la primera pestaña coincida con el final del elemento de transporte anterior. A continuación se monta un elemento de mezcla del Tipo D (90°) de manera que la primera pestaña de este elemento quede a 90° con la última pestaña del elemento anterior.

Es muy importante, tener en cuenta que en uno de los ejes este elemento del Tipo D se introducirá de manera que queden en la misma dirección las pestañas 1 y 3, mientras que en el otro eje se hará de manera que queden en la misma dirección las pestañas 2 y 4.

Seguidamente se monta un elemento mezclador del Tipo C (60°) de manera que la primera pestaña de este elemento quede a 90° con la última pestaña del elemento anterior.

En la *segunda zona de compresión (fusión o transición)* se montan cinco elementos de transporte del Tipo B, uno del Tipo A y tres elementos mezcladores siguiendo el mismo

procedimiento que en la zona de mezcla anterior. Por último, la *tercera zona de dosificación* está formada por los siete elementos de transporte que restan del Tipo B.

3.2.2. Equipos empleados en técnicas de caracterización y ensayo

Se han utilizado numerosos equipos para la caracterización físicoquímica y estructural de los materiales estudiados en el presente trabajo.

3.2.2.1. Calorímetro de barrido diferencial (DSC)

Para la determinación de las características térmicas de los materiales obtenidos, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (Figura 3.17), cuyas características principales se recogen en la Tabla 3.6.



Figura 3.17. Calorímetro con detalle del horno.

Tabla 3.6. Características calorímetro diferencial de barrido DSC-822e

Intervalo de temperatura	-150 – 700 °C
Exactitud térmica	± 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 μW
Software	STARe versión 8.10
Temperatura modulada	
Control automático de gases de purga	

3.2.2.2. Analizador termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación. Los análisis se han llevado a cabo con un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.18), que cuenta con las características recogidas en la Tabla 3.7.

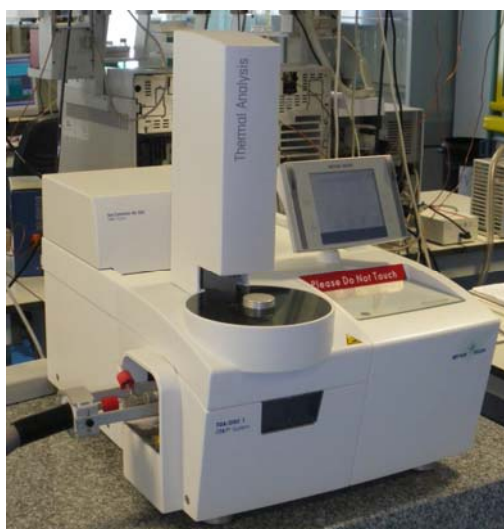


Figura 3.18. Analizador Termogravimétrico.

Tabla 3.7. Características TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo

Horno horizontal	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 μ g
Control automático de gases de purga	0 a 200 ml/min
Registro simultáneo de la señal de flujo de calor	
Robot automuestreador de 34 posiciones	

3.2.2.3. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se ha utilizado un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 3.19), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los nanocomposites preparados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas.

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.

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un accesorio – el dispositivo de enfriamiento con gas (GCA)- que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas (-150° C hasta los 600° C). El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.

El equipo cuenta con el Software “TA Instrument Explorer” que permite el control externo de la máquina, la calibración de la posición y la programación del modo de ensayo y de los parámetros que pueden ser modificados. También cuenta con el Software “TA Universal Analysis” para poder visualizar las señales y analizar sus valores característicos, entre otras posibilidades.



Figura 3.19. Analizador dinámico-mecánico TA Q800.

En la Tabla 3.8 se muestran sus características técnicas.

Tabla 3.8. Características técnicas DMA Q800.

Rango de fuerza	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	$\pm 1\%$
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de temperatura	- 150 a 600 °C
Ritmo de calentamiento/enfriamiento	0,1 a 20 °C/min
Estabilidad isotérmica	$\pm 0,1$ °C

3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR)

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700 de Thermo Scientific (Figura 3.20) para la caracterización de las nanofases utilizadas en la preparación de los nanocomposites de las distintas matrices poliméricas.

Entre sus características, cabe destacar:

- ✓Rango de Trabajo: 350–7400 cm^{-1} .
- ✓Detector DTGS-KBr. Diámetro de apertura variable.
- ✓Interferómetro tipo Michelson con sistema de autoalineado automático.
- ✓Purga continua de CO_2 .
- ✓Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de diamante, que permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650–6400 cm^{-1} .
- ✓Programa OMNIC para el procesado de los espectros y biblioteca de espectros para comparación.
- ✓Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.



Figura 3.20. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550.

3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman

Para la caracterización Raman de las nanofases utilizadas en la preparación de los nanocomposites, se ha utilizado un equipo Renishaw Raman con dos fuentes de excitación, un diodo láser de 785 nm y un láser de Ar de 514 nm. Este equipo, mostrado en la Figura 3.21, posee dos redes de difracción de alta resolución.



Figura 3.21. Espectrofotómetro Raman Renishaw.

3.2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis morfológico tanto de las nanofases utilizadas como de los nanocomposites obtenidos se completó mediante microscopía electrónica de transmisión utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010, Figura 3.22. El equipo puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV y permite una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.



Figura 3.22. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca Oxford Instruments modelo INCA Energy TEM100 y está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS de alta resolución y elevada sensibilidad, integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes Analysis. Además cuenta con la posibilidad de obtener diagramas de difracción de

electrones, aportando una valiosa información sobre el orden cristalográfico de las muestras.

3.2.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar variaciones moleculares, investigamos las energías de ligadura dependientes de los átomos y el tipo de enlace, utilizando para ello un espectroscopio fotoelectrónico de rayos X.

El equipo utilizado ha sido un VG-Microtech MultiLab 3000 (Figura 3.23), de la Universidad de Alicante, equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 channeltrons (con energía de paso de 2–200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas. En la cámara de transporte se pueden realizar tratamientos de decapado mediante un cañón de iones. En la cámara de análisis se encuentran un cañón de electrones para realizar espectroscopia Auger y otro cañón de electrones (de baja intensidad) “flood gun”, para contrarrestar el efecto de carga en muestras no conductoras



Figura 3.23. Equipo XPS VG-Microtech MultiLab 3000.

3.2.2.8. Difractómetro de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para determinar el ordenamiento molecular de las nanofases utilizadas y en los nanocomposites preparados, se han realizado con el equipo Bruker D8 Advance (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), con radiación $\text{CuK}\alpha$, (Figura 3.24). La profundidad de este tipo de análisis varía entre 10 y 100 μm , aumentando este valor al disminuir el número atómico de la muestra.

El equipo utilizado en este trabajo posee un goniómetro Theta/Theta vertical que permite el ajuste continuo del círculo de medida. Algunas de sus prestaciones son:

- ✓ Operación en horizontal y vertical.
- ✓ Amplitud de paso mínimo de $0,0001^\circ$.
- ✓ Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- ✓ Margen angular (θ): 0° a 360° .
- ✓ Rango de medida (2θ): 0° a 168° .

Posee un generador de rayos X Kristalloflex K 760-80F, con una potencia de 3000 W y una tensión de 20–60 kV regulable continuamente.

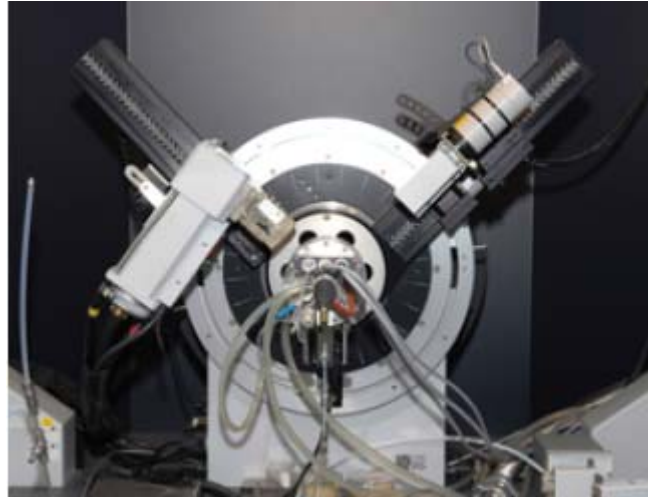


Figura 3.24. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance,

3.3. Procedimiento experimental

En la Figura 3.25 se muestra un esquema del procedimiento experimental que se ha seguido en el desarrollo del presente trabajo.

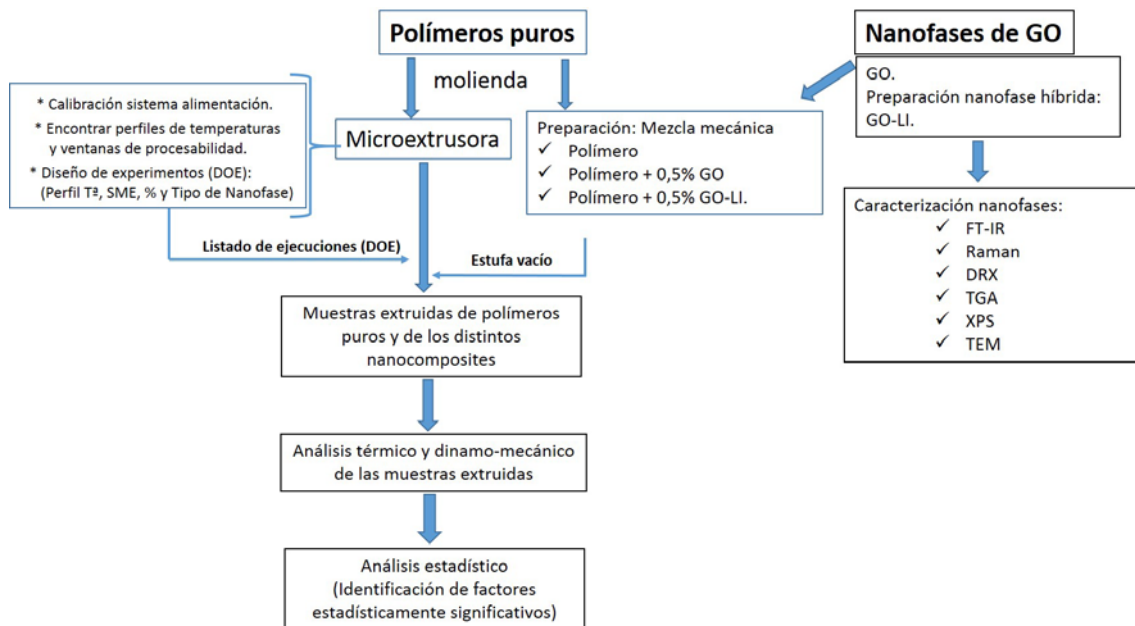


Figura 3.25. Procedimiento experimental seguido en el trabajo.

Se ha preparado la nanofase híbrida de GO con LI, mediante la funcionalización no covalente del GO de partida con el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio (OMIMBF₄) y se ha realizado la caracterización de las nanofases (GO y GO-LI) utilizadas en la preparación de los nanocomposites.

Se ha estudiado la procesabilidad de los polímeros puros (PS y PMMA) mediante microextrusión. Para ello ha sido necesario moler las distintas granzas de los polímeros puros para realizar la calibración del sistema de alimentación. A continuación se han procesado los polímeros puros para dos perfiles de temperaturas distintos, obteniéndose las ventanas de procesabilidad para cada uno de los perfiles de temperatura establecidos en cada polímero estudiado. Las ventanas de procesabilidad permiten conocer los valores de energía mecánica específica (SME) necesaria para el procesado de los polímeros estudiados.

Se han preparado las distintas mezclas de los polímeros puros en forma de polvo con el mismo contenido (0,5% en peso) de las distintas nanofases.

Se ha realizado un diseño de experimentos (DOE) compuesto por tres factores y con dos niveles por factor y se han obtenido las muestras extruidas tanto de los polímeros puros como de los distintos nanocomposites.

Se han determinado las propiedades térmicas y dinamo-mecánicas de las muestras extruidas y se ha realizado un análisis estadístico a fin de identificar los factores que tienen una influencia estadísticamente significativa sobre las propiedades finales de estos nanocomposites.

3.3.1. Obtención de la nanofase híbrida GO-LI

Para preparar la nanofase híbrida de óxido de grafeno con líquido iónico, en un mortero de ágata de pesan 0,5 gr de GO a los que se añade 1 g de LI. La mezcla se somete a molienda mecánica en el mortero durante 10 minutos y la dispersión se deposita en un vaso de precipitados con la ayuda de etanol. La operación se repite seis veces hasta dispersar 3 g de GO.

A continuación la dispersión se somete a ultrasonidos durante una hora al 100% de amplitud y posteriormente se introduce en una estufa de vacío a 60° C hasta que se evapora el disolvente. El residuo se somete a una operación que consiste en cinco ciclos de lavado-centrifugado sucesivos con acetonitrilo para eliminar el líquido iónico. Tras la operación de lavado, la dispersión se seca en una estufa de vacío a 60° C durante 7 días.

3.3.2. Calibración del sistema de alimentación de material

Para el proceso de extrusión es necesario conseguir un flujo constante de alimentación de material a la extrusora. Dado que los materiales se van a alimentar desde la tolva en forma de polvo, es necesario conocer el caudal de alimentación que proporciona el feeder (kg/hr) en función de la velocidad de giro del tornillo (rpm) para los termoplásticos que se han utilizado en el presente trabajo (PS y PMMA).

El procedimiento seguido consta de las siguientes etapas:

1. Moler en el molino ultracentrífugo RETSCH las granzas de los polímeros puros. Como las propiedades físicas y químicas de los sólidos varían en función de su distribución granulométrica, para asegurarnos la calidad constante del producto, se realiza la molienda en las mismas condiciones (empleando 10000 rpm en el motor, el mismo rotor y el mismo tamiz de 1 mm de luz de malla) (Figura 3.26).



Figura 3.26. Rotor y tamiz utilizados para la molienda de la granza de los polímeros puros.

2. Se deposita en la tolva (Figura 3.27) unos 30 gramos de material molido y se procede a medir el caudal de alimentación al husillo, para distintas velocidades de giro (rpm) del feeder seleccionadas en el display de la microextrusora. Las velocidades de giro elegidas fueron 5, 10, 15 y 20 rpm, siendo esta última la máxima velocidad de giro que proporciona el tornillo del feeder.

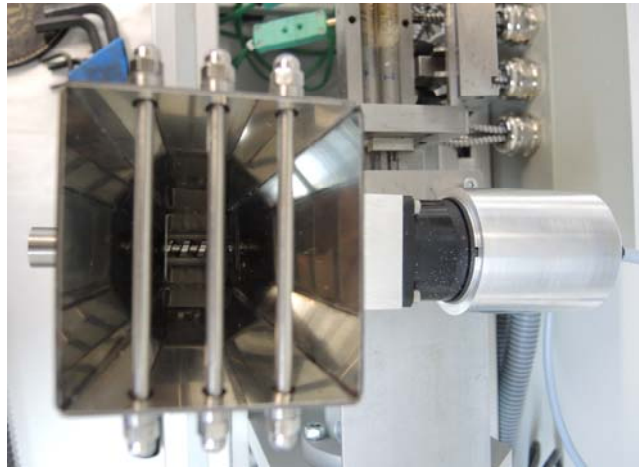


Figura 3.27. Tolva con detalle del tornillo de alimentación de caudal a la extrusora.

3. El proceso de calibración se realiza para todos los valores de velocidad de giro del feeder seleccionados. Fijado un valor concreto para la velocidad de giro del feeder en el display, se pone en marcha la microextrusora, ya que antes de poder activar el tornillo del feeder hay que activar el husillo. Una vez que el tornillo del feeder está lleno y empieza a caer material se mantiene el flujo durante tres minutos, pesando el material recogido en un vaso de precipitados con la ayuda de una balanza (Figura 3.28). Para asegurar la trazabilidad del proceso se usó la misma balanza para todas las muestras estudiadas.



Figura 3.28. Proceso de calibración del caudal proporcionado por el feeder.

4. La operación se repite tres veces, obteniendo distintas tablas en las que se incluyen el peso en gramos recogidos en los tres minutos para cada valor de revoluciones por minuto del feeder y se calcula el caudal de alimentación en gr/s.
5. Al terminar de realizar estas tres pruebas, se hace una media de los valores de peso y caudal obtenidos para cada material.
6. Una vez se tienen todas las tablas, se comprueba que el experimento sigue una recta de regresión lineal y con la ayuda del software Excel, se presenta en una gráfica de dispersión el caudal de alimentación (g/s) que proporciona el feeder frente a las revoluciones del tornillo (rpm).

3.3.3. Establecimiento de dos perfiles de temperatura de extrusión

Se ha evaluado la procesabilidad de los polímeros puros para dos perfiles de temperatura distintos, uno de baja y otro de alta. Se ha comprobado que se puede trabajar fácilmente con cada uno de los polímeros con ambos perfiles, esto es, que el material que sale por la boquilla ni se quema o sale demasiado fluido (dificultad para recogerlo e introducirlo en el interior del baño) ni que sale crudo.

Para la extrusión del poliestireno, se proponen los dos perfiles de temperatura recogidos en la Figura 3.29.

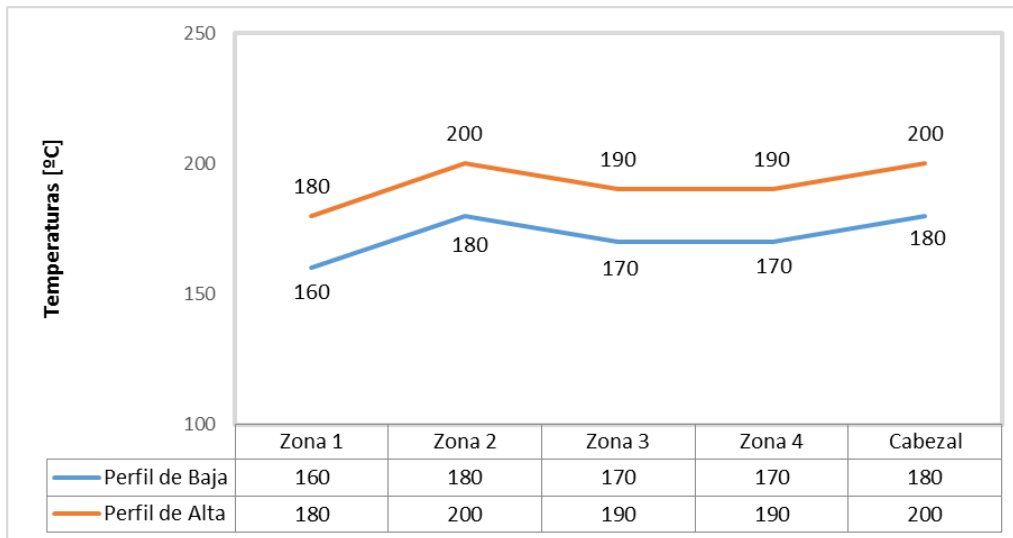


Figura 3.29. Perfiles de temperatura propuestos para la extrusión de PS y de sus nanocomposites.

Para la extrusión del polimetilmetacrilato, se proponen los dos perfiles de temperatura recogidos en la Figura 3.30.

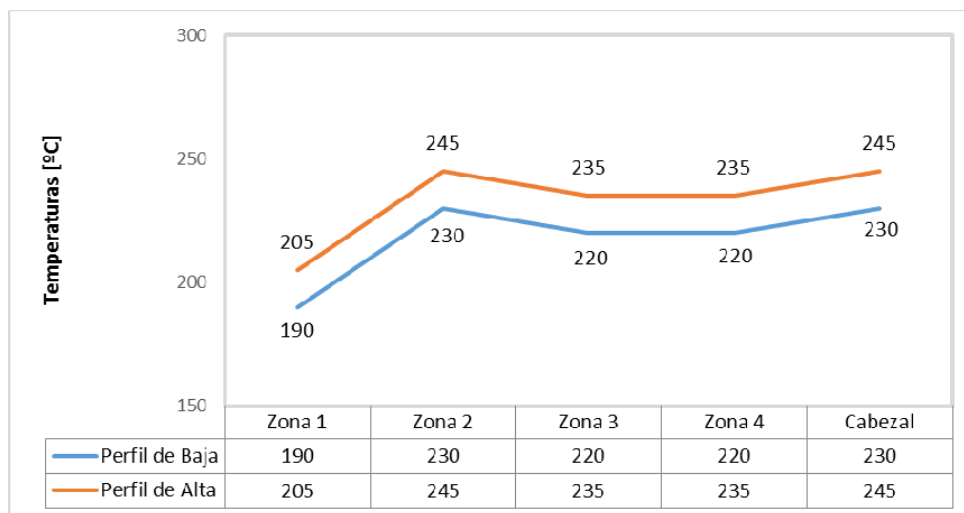


Figura 3.30. Perfiles de temperatura propuestos para la extrusión de PMMA puro y de sus nanocomposites.

Para cada polímero puro se han validado ambos perfiles de temperatura realizando el siguiente procedimiento:

1. Se fijan en la pantalla de control de la extrusora las temperaturas de trabajo del perfil que se pretende validar, y se espera a que se alcancen dichas temperaturas. Una vez alcanzadas las temperaturas del perfil a validar, se deposita en la tolva de alimentación de la extrusora el polímero molido.
2. Se conecta la bomba de vacío y se fija la velocidad del tornillo de alimentación en 10 rpm y las revoluciones del husillo en 150 rpm, pues estas son las condiciones óptimas de procesado. En este punto se pueden presentar tres circunstancias:

- a) Si se va a verificar el perfil de alta temperatura y al extruir el material sale quemado, es decir, muy fluido y/o con color amarillento, se baja la temperatura del perfil unos 5 °C en cada zona y se repite de nuevo el procedimiento.
- b) Si se va a verificar el perfil de baja temperatura, al extruir hay que comprobar que el material no salga crudo, es decir, con partículas sólidas en el material extruido. Si esto sucede, se eleva la temperatura del perfil unos 5 °C grados en cada zona y se repite de nuevo el procedimiento.
- c) Que el material extruido salga en correctas condiciones, con lo que validamos el perfil de temperaturas elegido.

Una vez validado el perfil de temperaturas de trabajo y comprobado que en las condiciones intermedias se consigue una buena procesabilidad (cuadrado verde), se ha determinado su ventana de procesabilidad (Figura 3.31). Para ello, se han determinado las condiciones extremas (puntos rojos), es decir, los puntos límite donde el material empieza a no ser procesable, teniendo en cuenta que el material se quemará o saldrá muy fluido, para una velocidad del feeder baja y una velocidad del extruder alta (máxima energía mecánica específica). Por el contrario, el material saldrá crudo, cuando la velocidad del feeder sea alta y la del extruder baja (mínima energía mecánica específica).

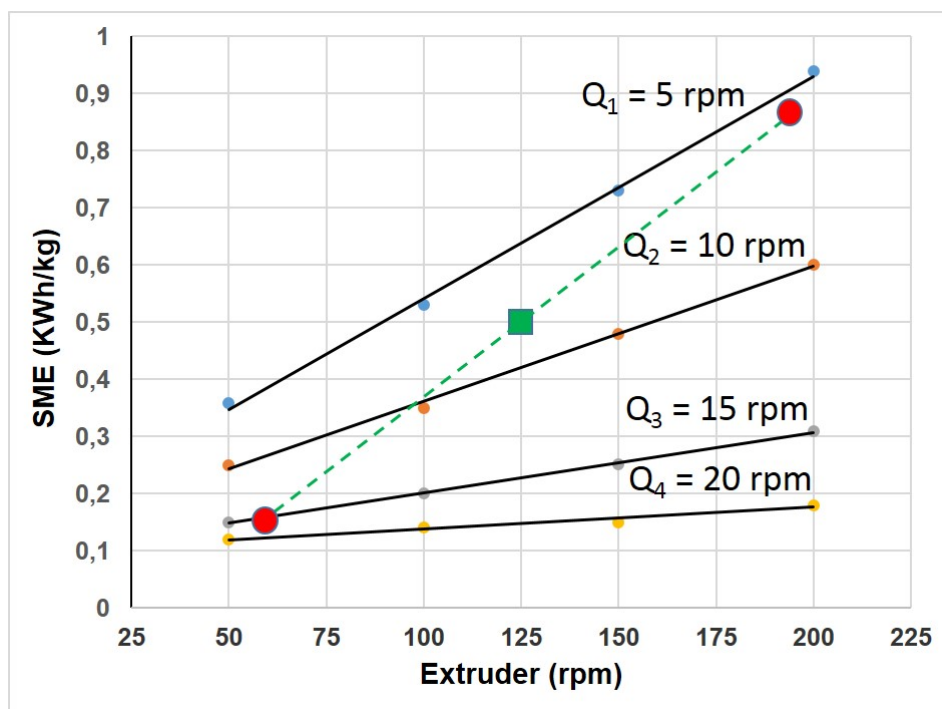


Figura 3.31. Ventana de procesabilidad para un perfil de temperaturas validado.

Estos puntos límite para cada perfil de temperaturas son los que hay que identificar para simplificar al máximo el diseño de experimentos, dado que se pretende trabajar con dos valores de Energía Mecánica Específica (alto y bajo) en los que los materiales se procesen adecuadamente.

3.3.4. Cálculo de los valores de energía mecánica específica (SME)

Como se comentó en la introducción, la energía mecánica específica, esto es, la energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión, puede utilizarse para describir la influencia que ciertos parámetros de extrusión, como la velocidad de rotación del tornillo, el caudal de alimentación y la temperatura del cilindro, tienen sobre la dispersión de las nanofases en matrices termoplásticas y por tanto sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos.

Como también se ha comentado, para simplificar al máximo el diseño de experimentos, se pretenden fijar dos valores de Energía Mecánica Específica (alto y bajo) para cada uno de los polímeros estudiados, de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de temperatura, en sus ventanas de procesabilidad. Estos valores máximo y mínimo de la SME serán una vez elegidos, los mismos para todas las extrusiones que hagamos con los distintos nanocomposites de cada uno de los polímeros estudiados, con independencia del perfil de temperaturas.

Para el cálculo de estos valores de SME se ha establecido el siguiente procedimiento:

1. Se selecciona el perfil de temperaturas de trabajo.
2. Con un caudal del feeder fijado en 10 rpm se van cambiando las velocidades del extruder a 50, 100, 150 y 200 rpm.
3. Se anotan los valores de torque y de presión en la boquilla, para cada velocidad del extruder, que posteriormente se usaran para calcular el valor de SME mediante la siguiente expresión:

$$SME = \frac{[2\pi/60 * extruder (rpm) * Torque (N.m)]/1000}{Caudal (\frac{Kg}{h})}$$

4. Durante todo el proceso se debe comprobar que la procesabilidad del material extruido es correcta.
5. Tras obtener el SME para las velocidades del extruder anteriormente mencionadas, se realiza una estimación modificando la velocidad del extruder, hasta obtener los valores de SME deseados. Para realizar las estimaciones, se debe tantear alrededor de qué valores de velocidad del extruder se pueden obtener los valores de SME deseados.
6. Una vez que conoce el valor aproximado de la velocidad del extruder para el cual se va a obtener el valor de SME deseado, se comprueba en la microextrusora que para esa velocidad estimada se obtiene realmente el valor de SME requerido.
7. Se va variando la velocidad del extruder alrededor de la velocidad estimada teóricamente para después elegir el valor de SME fijado en cada perfil de temperatura. En el perfil de alta temperatura se fija un valor máximo que debe coincidir con su homólogo en el perfil de baja temperatura y del mismo modo se debe hacer en torno al valor mínimo.

3.3.5. Control de la temperatura del baño

El material fundido debe enfriarse convenientemente para que su forma permanezca estable. La velocidad de enfriamiento es casi siempre un parámetro crítico que puede influir en las propiedades y comportamiento del material y, en consecuencia, de los objetos fabricados, sobre todo cuando en el proceso de transformación han estado sometidos a importantes esfuerzos de tracción y/o de cizalla, que proporcionan a las macromoléculas un deslizamiento y estirado en la misma dirección.

Al cesar estos esfuerzos el material comienza a relajarse (sus moléculas tienden a adoptar la posición ovillada correspondiente al mínimo de energía, o a empaquetarse formando cristalitas) tanto más lentamente, cuanto más próxima se encuentre la temperatura de transición vítrea. Si la masa se endurece antes de que la relajación se complete, como ocurre en la mayoría de los casos, las tensiones quedan congeladas y dan lugar a una cierta anisotropía.

La velocidad de enfriamiento afecta también al crecimiento de las estructuras cristalinas que tanta influencia tienen en las propiedades y comportamiento de los materiales termoplásticos.

En las pruebas iniciales realizadas con la microextrusora se ha observado una fuerte contracción en los polímeros puros cuando se sumergen en el baño de enfriamiento que contiene agua fría, de manera que para evitar dicha contracción se ha estimado la temperatura a la que debe mantenerse el baño de enfriamiento para evitar dicha contracción.

Para determinar esta temperatura de contracción, se ha instalado en la bañera un termómetro y se ha añadido agua caliente a 70°C. Se deja caer el material fundido sobre el baño y se observa a qué temperatura del baño comienza a contraerse.

Una vez detectada la temperatura de contracción de los polímeros en 65 °C, se ha utilizado un sistema de recirculación de agua termostatzado (Figura 3.32), para calentar el agua 5 °C por encima de la temperatura de contracción y alimentar la bañera de enfriamiento.

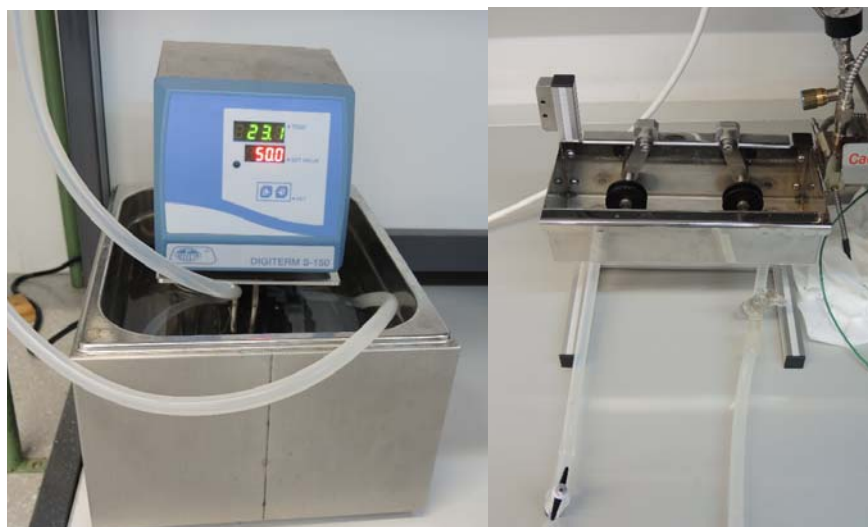


Figura 3.32. Sistema de recirculación de agua termostatzado.

Una vez se alcanzan los 70 ° C en la cuba del sistema de calentamiento, se abren las válvulas de entrada y de salida de la bañera de enfriamiento para recircular el agua por el circuito y estabilizar el nivel de la bañera. Tras estabilizar el nivel de agua en la bañera, con la ayuda de un termómetro se comprueba que la temperatura del baño está por encima de los 70 °C.

3.3.6. Diseño de experimentos

El objetivo de nuestro estudio es conseguir la dispersión de las nanofases de grafeno utilizadas, el óxido de grafeno puro (GO) y la nanofase híbrida GO-LI, en los polímeros seleccionados (PS y PMMA) con el fin de mejorar las propiedades de las matrices poliméricas.

Prepararemos dicha dispersión utilizando una microextrusora de laboratorio de doble husillo con relación L/D=25 y diámetro de husillo de 10 mm. Esta máquina permite regular diferentes variables clave de extrusión, las cuales afectan directamente a la calidad de la dispersión de las nanofases obtenidas, de forma que para determinar tanto el grado de influencia como la combinación de dichas variables que optimizan la dispersión de las nanofases y por tanto las propiedades de los nanocomposites resultantes, es necesario experimentar con ellas. Para experimentar de forma eficiente con dichas variables y obtener resultados estadísticamente significativos utilizaremos la técnica estadística del diseño de experimentos (DOE).

En el presente trabajo, utilizaremos un DOE para identificar las condiciones del proceso de extrusión y los componentes del producto que afectan a la dispersión de las nanofases (y consecuentemente a las propiedades de los nanomateriales obtenidos), para luego determinar cuál es la configuración de factores que optimiza los resultados.

Utilizaremos el software estadístico Minitab. Este ofrece cuatro tipos de diseños: diseños factoriales, diseños de superficie de respuesta, diseños de mezcla y diseños de Taguchi (también llamados diseños robustos de Taguchi). Una vez realizado el experimento e introducidos los resultados, Minitab proporciona varias herramientas analíticas y gráficas para analizar dichos resultados. De manera predeterminada, Minitab aleatoriza el orden de las ejecuciones de todos los tipos de diseños.

En nuestro caso vamos a considerar un experimento factorial completo con tres factores a dos niveles por factor y tres réplicas (resolución completa). Los factores y niveles a considerar que afectan a la dispersión de las nanofases en las matrices estudiadas por medio de extrusión son los siguientes:

1. **Energía mecánica específica.**- Fijaremos dos valores numéricos, uno bajo y otro alto de SME (KWh/Kg) para cada polímero de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de Temperatura, en sus ventanas de procesabilidad. Para PS los valores serán (0,14 y 0,37) y para PMMA (0,2 y 0,5).
2. **Tipo de nanofase.**- Consideraremos dos nanofases de grafeno distintas: óxido de grafeno (GO) y la nanofase híbrida (GO-LI).
3. **Contenido de nanofase.**- Consideraremos un 0% de aditivo para las muestras de polímero puras y contenidos del 0,5% en peso para las muestras de los nanocomposites preparados.

El diseño considera los factores fáciles de cambiar y genera 24 ejecuciones experimentales para cada una de las matrices estudiadas; 8 para las muestras puras y 16 para los distintos nanocomposites de cada una de las matrices, cuyo listado de ejecuciones aleatorizado se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Listado ejecuciones del DOE propuesto.

Propuesta DOE				
3 factores (ETC); 2x2x2 niveles y 3 réplicas				
Run Order	PtType	SME	% Nanofase	Tipo de Nanofase
1	1	Alto	0	
2	1	Bajo	0	
3	1	Alto	0	
4	1	Bajo	0	
5	1	Alto	0	
6	1	Bajo	0	
7	1	Alto	0	
8	1	Bajo	0	
9	1	Alto	0,5	GO
10	1	Bajo	0,5	GO
11	1	Alto	0,5	GO
12	1	Bajo	0,5	GO
13	1	Alto	0,5	GO
14	1	Bajo	0,5	GO
15	1	Alto	0,5	GO
16	1	Bajo	0,5	GO
17	1	Alto	0,5	GO-LI
18	1	Bajo	0,5	GO-LI
19	1	Alto	0,5	GO-LI
20	1	Bajo	0,5	GO-LI
21	1	Alto	0,5	GO-LI
22	1	Bajo	0,5	GO-LI
23	1	Alto	0,5	GO-LI
24	1	Bajo	0,5	GO-LI

Una vez realizadas las ejecuciones experimentales en el orden aleatorio indicado y medidas las respuestas, los resultados de las variables respuesta se introducen en el software y se analizan estadísticamente los resultados.

3.3.7. Extrusión de las muestras de polímero puras y de los distintos nanocomposites

Una vez establecido el perfil de temperaturas deseado y alcanzado el valor de energía mecánica específica deseada, se ha obtenido las distintas muestras del polímero puro y de los distintos nanocomposites.

En primer lugar se han preparado los blancos de referencia (los polímeros puros). Se procesan tan solo unos pocos gramos de cada una de ellas, es decir lo necesario para realizar los correspondientes análisis térmicos y dinamomecánicos y poder comparar con

los resultados obtenidos en los distintos nanocomposites. Una vez obtenidos, se realiza una réplica de los blancos.

A continuación se preparan las 16 muestras de los distintos nanocomposites con un 0,5% de la nanofase correspondiente (GO y GO-LI) de cada uno de los polímeros estudiados, siguiendo el orden del listado de ejecuciones aleatorizado del DOE propuesto, que identificaremos debidamente.

Las muestras extruidas, tanto de los polímeros puros como de los distintos nanocomposites se identifican debidamente, de acuerdo con el código recogido en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Identificación de las muestras preparadas.

Designación de las muestras preparadas									
Material	Letra	Perfil T ^a	Letra	SME	Letra	% Nanofase	Letra	Tipo Nanofase	Letra
PS	S	Alto	A	Alto	A	0	P	GO	G
PMMA	A	Bajo	B	Bajo	B	0,5	M	GO-LI	I

3.3.8. Procedimiento de purga del extrusor

Una vez extruidos bien los polímeros puros o cualquiera de los nanocomposites con las nanofases, se debe realizar el proceso de purga de la microextrusora, antes de procesar otro material distinto.

Se ha establecido un procedimiento de purga del extrusor con HDPE (polietileno de alta densidad), que consta de los siguientes pasos:

- 1.- Tras terminar un ensayo previo de extrusión con cualquiera de los materiales utilizados, se utilizan las temperaturas del material que se estaba extruyendo anteriormente.
- 2.- Se para la bomba de vacío y se cierra su válvula.
- 3.- Se arranca el extruder a bajas revoluciones (25 rpm).
- 4.- Se dosificar el HDPE manualmente o con el alimentador hasta que salga por la boquilla (no es necesario moler este material antes de dosificarlo).
- 5.- Se para el extruder a esa temperatura durante 15 min.
- 6.- Se introduce el nuevo material que se quiere procesar en la tolva y se activa el extrusor a 60–70 rpm (el par nunca debe superar los 10 N·m, ya que se produciría un atasco y saltaría la larma del servo), hasta que el material salga limpio.
- 7.- Una vez que el material sale limpio, se abre la válvula de vacío y se arranca la bomba.
- 8.- Se retirar el material extrusionado de la purga anterior y se empieza el siguiente ensayo de extrusión ajustando las temperaturas de las zonas al perfil seleccionado y poniendo la mezcla adecuada.

3.3.9. Caracterización térmica

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente trabajo para la caracterización térmica de las muestras extruidas de los polímeros puros y de sus nuevos nanocomposites.

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura. Son ampliamente utilizadas para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Esta influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos, ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Todas estas técnicas de análisis térmico se basan en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a una velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

3.3.9.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fundamento de la técnica

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una pequeña muestra y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura. El flujo de calor corresponde a la energía transmitida hacia o desde la muestra por unidad de tiempo y se mide en milivatios (mW). Integrando esta magnitud con respecto al tiempo se obtiene la cantidad de energía expresada en mW·s (mJ). La energía transmitida corresponde a cambios de entalpía de la muestra. Cuando la muestra absorbe energía, la entalpía cambia, lo que se conoce como proceso endotérmico. Cuando la muestra desprende energía, se dice que el proceso es exotérmico. Los ensayos se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

La técnica de DSC proporciona información sobre efectos térmicos tales como temperatura de transición vítrea (1), cristalizaciones (2), fusiones (3), reacciones de oxidación (4) o degradaciones (5) del material (Figura 3.33).

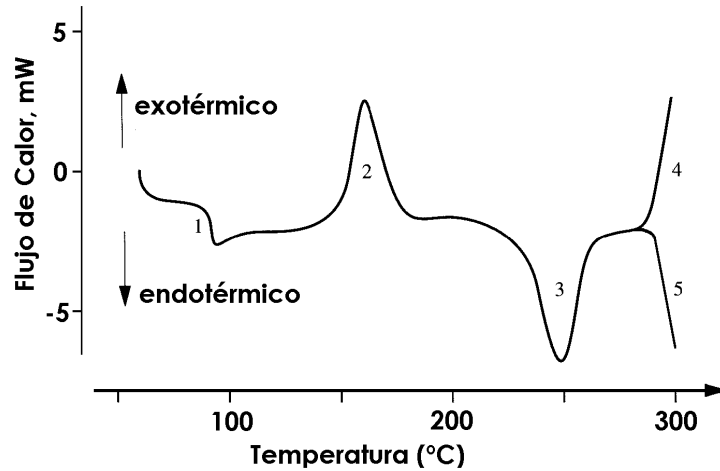


Figura 3.33. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

El registro de los procesos de fusión y cristalización en los termogramas, fenómenos típicos de polímeros cristalinos suministra información acerca del comportamiento con la temperatura a través de la temperatura de los picos de fusión, así como de la cristalinidad del polímero (medida mediante el área del pico).

La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. Si con el aumento de temperatura no se llega a recobrar la línea de base en el termograma, nos encontramos con el inicio de la descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la temperatura de transición vítrea (T_g) es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Esta transición es más difícil de observar en polímeros cristalinos con bajo contenido en fase amorfa.

Método utilizado en la experimentación

Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (Apartado 3.2.2.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2, consistente en un calentamiento inicial desde 0 hasta una temperatura inferior a la de degradación de los polímeros puros) y posterior enfriamiento a 0 °C para eliminar la posible historia térmica del material.

A continuación se ejecuta un segundo calentamiento, a partir del cual se obtendrá la T_g . Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento han sido de 10 °C/min. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) (50 ml/min).

El calibrado del equipo se realizó con indio ($T_f = 429,75$ °K, $\Delta H_f = 3.267$ kJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

3.3.9.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento de la técnica

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra se registra mientras está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Las mediciones se pueden llevar a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno). La masa se mide de manera continua con una balanza electrónica de precisión.

Método utilizado en la experimentación

Los termogramas se registraron con la termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.2.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 10°C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación T_d (temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado).

3.3.10. Análisis dinámico-mecánico

Fundamento de la técnica

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal mientras se varía la temperatura según un programa preestablecido. La deformación resultante (ϵ) también es sinusoidal y de la misma frecuencia, pero con una demora en la fase, que se expresa como ángulo de fase, δ . En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico ($\delta=0$) y la de un fluido

viscoso ($\delta = \pi/2$). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga a tracción, mostrado en la Figura 3.34, que se utiliza para films y fibras. En este modo de deformación, la muestra se sitúa tensionada entre una mordaza fija y otra móvil, que adapta un movimiento oscilante con una frecuencia constante, mientras se varía la temperatura según un programa establecido.

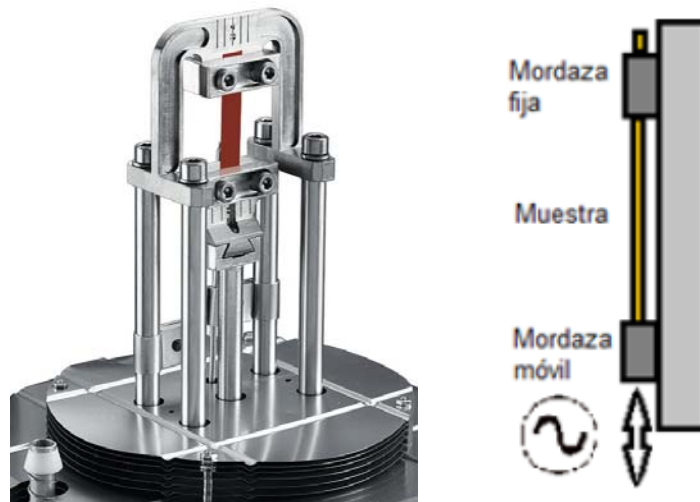


Figura 3.34. Modo de deformación en viga a tracción.

Otros modos de deformación utilizados en esta técnica son: viga empotrada en los extremos, flexión en tres puntos, etc. Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento.

Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja: $E^* = E' + i E''$ donde la componente real E' es el denominado módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. La parte imaginaria E'' es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), también llamado viscoso, que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación.

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g). Esta variable es un indicador para entender cómo disipa energía un material, cuando se ve en situaciones de reordenamiento molecular y fricción interna.

Además de la temperatura de transición vítrea, el DMA suministra información cuantitativa de las variaciones de energía que experimenta el material durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.), correspondientes a movimientos moleculares locales.

Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados por calorimetría de barrido diferencial (DSC), debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto.

Mediante esta técnica, se puede evaluar la temperatura de transición vítrea de tres maneras distintas:

- ✓ A través del “onset” de la curva de módulo de almacenamiento (E').
- ✓ Mediante el pico máximo del módulo de pérdida (E'').
- ✓ A partir del máximo de la curva de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$).

En la Figura 3.35 se representa una gráfica típica de un ensayo DMA, donde aparecen las tres temperaturas que buscamos y que pueden llegar a ser significativamente distintas entre sí.

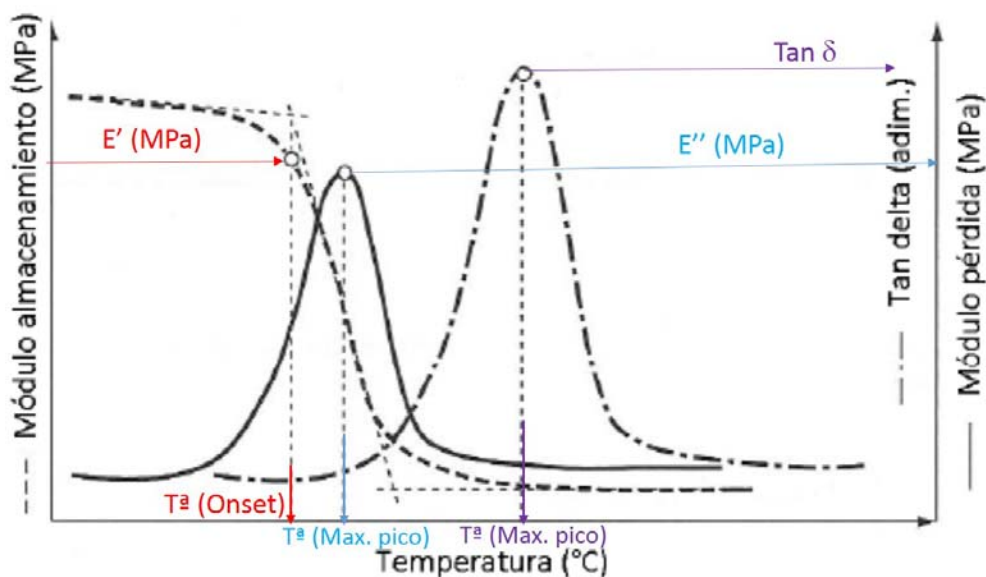


Figura 3.35. Gráfica de un ensayo DMA y modos de cálculo de la T_g .

El pico máximo del factor de pérdida proporciona el valor máximo de T_g , mientras que el onset (punto de intersección entre la tangente a la curva antes de su descenso y la tangente a la curva en el punto de inflexión) de la curva del módulo de almacenamiento (E') nos da el menor de los tres valores.

La norma ASTM D 4065-2001 recomienda la evaluación de la temperatura de transición vítrea basada en el pico máximo del módulo de pérdida (E'').

Método utilizado en la experimentación

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments descrito en el Apartado 3.2.2.3, en el modo de deformación de viga a tracción.

Para nuestra investigación, trabajamos con hilos extruidos de geometría cilíndrica que se someten a tensión para obtener sus propiedades dinamo-mecánicas. Para este tipo de ensayo se recomienda que la distancia entre las mordazas inferior y superior esté entre 10 y 20 mm y las muestras utilizadas no tengan un espesor mayor de 2 mm.

Para cada muestra de polímero (puro o modificado) obtenido según el DOE propuesto, se realizaron tres ensayos, seleccionándose como representativo el más parecido a los valores promedio de ellos.

Los ensayos se realizaron a frecuencia constante de 1 Hz para un barrido de temperaturas entre 35 y 170° C, aplicando los parámetros que se recogen a continuación:

- ✓ Modo de deformación: tracción.
- ✓ Amplitud de la deformación: 15 μm .
- ✓ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ✓ Rango de temperaturas: 35 – 170 °C.
- ✓ Escalón de temperatura: 3 °C.
- ✓ Rango de frecuencias: 1Hz.
- ✓ Coeficiente de Poisson: 0,44.

IV. Discusión de resultados

4. Discusión de resultados

En este capítulo del presente trabajo en primer lugar se discutirán los aspectos relacionados con la caracterización de las nanofases (GO y GO-LI) que se han utilizado como nanorrefuerzos en las distintas matrices poliméricas.

Se realizará una descripción detallada de todo el procedimiento que se ha seguido para estudiar la procesabilidad de los distintos polímeros puros y nanocomposites preparados. Se discutirá el diseño de experimentos (DOE) que se ha propuesto para estudiar la influencia de las variables de proceso sobre las propiedades de los nanocomposites obtenidos.

Se presentarán las propiedades de estos nuevos nanocomposites y se discutirán los resultados del análisis estadístico realizado, que permita identificar las variables de proceso que muestran un efecto estadísticamente significativo sobre las propiedades de los nanocomposites.

4.1. Caracterización de las nanofases utilizadas.

Para la caracterización del GO y de la nanofase híbrida de GO modificada con LI, se usaron diferentes técnicas de caracterización que incluyen XRD, FT-IR, TGA, espectroscopía Raman, XPS y TEM. Dichas técnicas permiten verificar el éxito de la modificación o funcionalización realizada.

La unión no covalente del óxido de grafeno con el LI se puede realizar a través de interacciones Van der Waals y la interacción catión- π (entre catión imidazolio del LI y la red sp^2 residual de óxido de grafeno) o apilamiento π - π (entre la red π de imidazolio y red sp^2 residual de óxido de grafeno).

4.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X permite determinar la distancia interlaminar y el grado de cristalinidad de las dos nanofases utilizadas en el estudio.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas del óxido de grafeno (GO) y de la nanofase híbrida: GO-LI, que en el caso de materiales laminares, proporciona una estimación de la distancia interlaminar y su variación con los sucesivos tratamientos empleados en la preparación de la nanofase híbrida.

En el difractograma del óxido de grafeno, el pico pronunciado de difracción debido al plano cristalográfico (002) aparece centrado en $2\theta = 11^\circ$ debido a la presencia de grupos oxigenados en las láminas del material y no aparece prácticamente señal a $2\theta = 26^\circ$, lo que sugiere que este óxido de grafeno utilizado apenas contiene restos grafiticos (señal muy poco intensa que aparece a $2\theta = 26^\circ$ con distancia interplanar 0,337 nm). La posición del pico corresponde a una distancia interplanar de 0,804 nm.

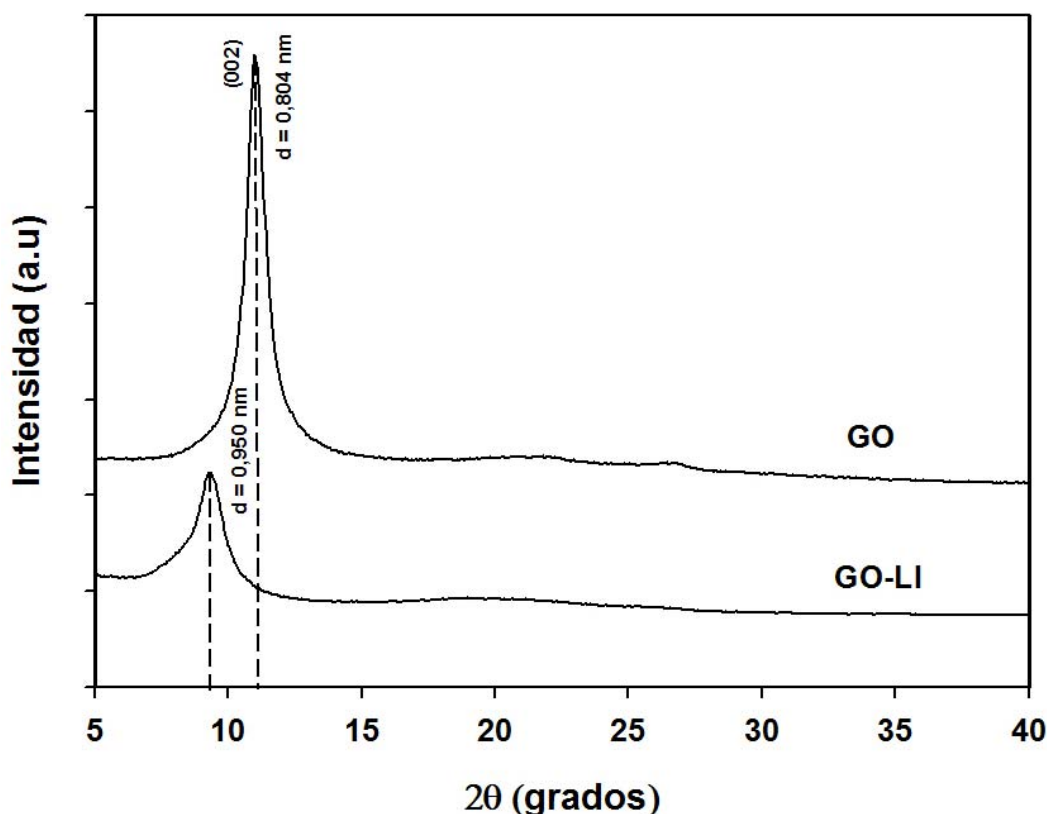


Figura 4.1. Difractogramas XRD de GO y GO-LI.

Cuando el óxido de grafeno se modifica con el líquido iónico, el pico de difracción debido al plano (002) típico del GO desaparece, apareciendo otro mucho menos intenso que se desplaza a $2\theta = 9,3^\circ$, lo que corresponde a un aumento en la distancia entre capas de 0,804 a 0,950 nm, debido a la posible intercalación de moléculas de líquido iónico en el espacio entre las capas del óxido de grafeno. Además, aparece un pico de difracción muy débil y ancho en el intervalo de $17-22^\circ$, indicando que el proceso de preparación de esta nanofase híbrida origina una cierta agregación. La mayor anchura del pico en este caso, refleja un menor grado de ordenamiento en la estructura.

4.1.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica versátil para la identificación y caracterización de las estructuras químicas presentes en materiales nanoestructurados, tales como las nanofases de carbono. Como características más importantes de esta técnica, cabe destacar que es relativamente fácil de usar y permite la medida no destructiva en tiempo real.

En la Figura 4.2, se muestran los espectros FT-IR de las nanofases utilizadas en la preparación de los nanocomposites.

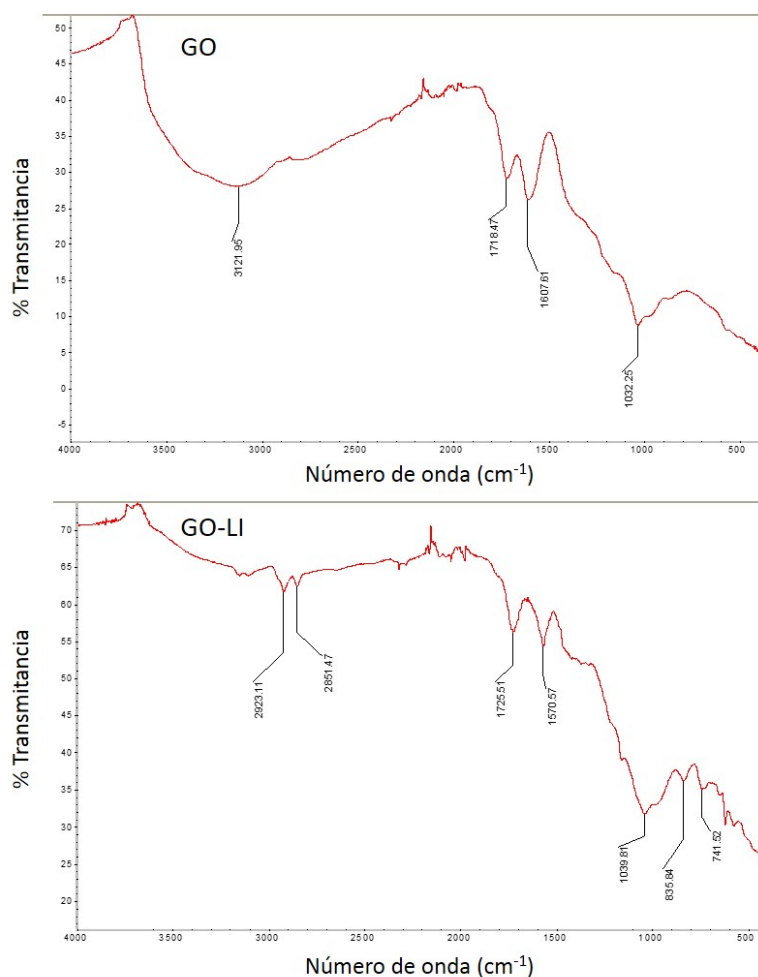


Figura 4.2. Espectros FTIR de GO y GO-LI.

Como se puede comprobar en el espectro del óxido de grafeno, la presencia de la banda ancha y pronunciada en el rango 3000-3700 cm^{-1} está relacionado con oscilaciones de los grupos hidroxilo y enlaces O-H del agua absorbida. La banda con un máximo a 3121 cm^{-1} se asocia a la vibración por tensión del enlace C-OH. La banda a 1718 cm^{-1} se atribuye a la tensión de los enlaces C=O de los grupos carboxílicos. La banda a 1607 cm^{-1} se asocia a la vibración de los enlaces C=C en los dominios gráfiticos no oxidados. Por último, la banda 1032 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O en los grupos carbonilo y epoxi. El espectro confirma la presencia en la superficie de GO de grupos oxigenados como carboxilo, carbonilo, epoxi e hidroxilo.

En el caso de la nanofase que contiene LI las bandas que aparecen a 2923 y 2851 cm^{-1} , podrían deberse a la escasa presencia del LI en la nanofase híbrida, después de los sucesivos lavados que se han realizado para eliminar el LI en exceso durante el proceso de preparación. Como se puede comprobar, estas bandas prácticamente desaparecen si se compara con el espectro correspondiente al LI puro (Figura 4.3), aunque la banda que aparece a 1570 cm^{-1} , correspondiente a C-N indica que los anillos de imidazolio se introducen en las láminas de GO.

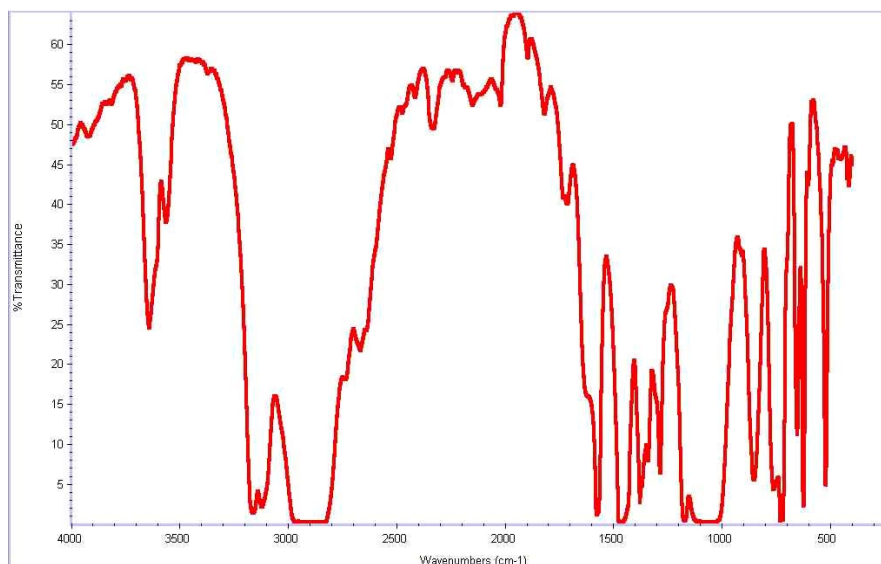


Figura 4.3. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF₄.

El espectro FTIR de GO-LI no muestra ningún pico nuevo significativo aparte de los que pertenecen a GO y LI, lo que refleja la falta de interacción química entre las nanofases y la adsorción física del LI en la superficie del óxido de grafeno.

4.1.3. Termogravimetría (TGA)

Se ha evaluado el alcance de la modificación química y la estabilidad térmica de las nanofases utilizadas GO y GO-LI mediante análisis termogravimétrico. Los termogramas se muestran en la Figura 4.4.

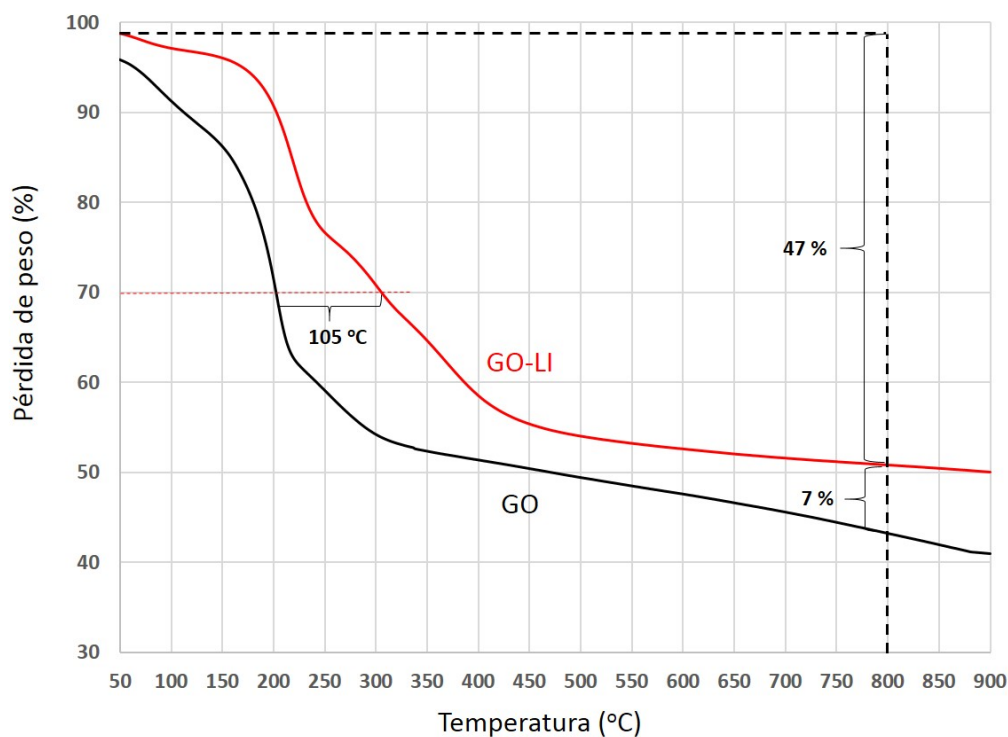


Figura 4.4. Termogramas TGA de las nanofases utilizadas.

El análisis termogravimétrico de GO en atmósfera inerte muestra cómo tras una mínima pérdida de peso inicial inferior al 4%, y que es debida a la presencia de agua adsorbida, se produce la degradación térmica de parte del material, mostrando una caída abrupta en el intervalo 150-300 °C, que corresponde a una considerable pérdida de peso de aproximadamente el 32%. Los gases formados durante la descomposición incrementan la presión interlaminar provocando una mejor exfoliación de las láminas de óxido de grafeno. La pérdida total de peso que experimenta esta nanofase hasta 800°C es del 54%.

En cuanto a la nanofase de GO modificada con LI su estabilidad mejora con respecto al GO puro. En el termograma del GO-LI se observa cómo a temperaturas bajas entre 50-170 °C hay una pequeña caída de peso del 3%, debida a la descomposición de los grupos lábiles de oxígeno. A temperaturas más elevadas, especialmente entre 170 y 490 °C, se observa una pérdida importante de peso (40%) que se asocia a transiciones térmicas inducidas por el comienzo de la volatilización de los grupos oxidados. En esta nanofase híbrida, el 30% de pérdida de peso se produce a una temperatura 105°C por encima de la muestra de GO puro, lo que podría deberse a que la introducción de moléculas de LI entre las láminas de GO puede inhibir eficazmente la pérdida de masa durante el proceso de degradación térmica. La caída total en peso hasta 800 °C en este caso es del 47%, un 7% menor que para la nanofase pura.

4.1.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta no destructiva para caracterizar materiales de carbono, particularmente para distinguir estructuras de carbono ordenadas y desordenadas. En los espectros Raman correspondientes a las nanofases utilizadas que se muestran en la Figura 4.5, se pueden observar las siguientes bandas características:

- ✓ banda D ($1347\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$), atribuible al desorden del grafeno que resulta de la conversión de carbono con hibridación sp^2 en carbono híbrido sp^3 .
- ✓ banda G ($1593\text{-}1588\text{ cm}^{-1}$), debida al modo de vibración tangencial de los átomos de carbono en la estructura grafitica.
- ✓ banda G' ($2600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), un sobretono de la banda D, que es causada por la presencia de defectos en las nanofases.

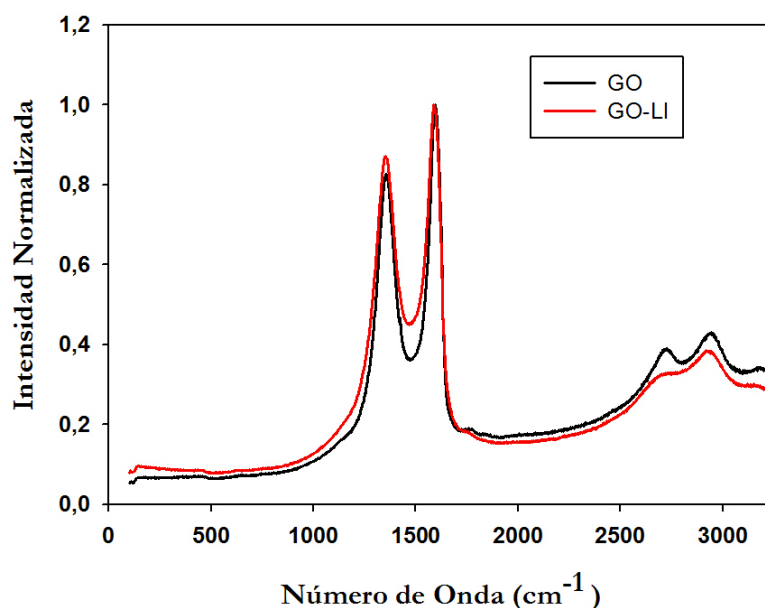


Figura 4.5. Espectros Raman de las nanofases utilizadas.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores característicos de las bandas Raman obtenidos para una fuente de excitación de 514 nm. Los números de onda Raman se ven alterados ligeramente con la presencia del líquido iónico, lo cual indica una alteración de las energías de enlace en la superficie de las láminas de óxido de grafeno.

Tabla 4.1. Influencia del líquido iónico (LI) en las bandas Raman del GO.

Nanofase	Raman			I _D /I _G	I _{G'} /I _G
	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G' (cm ⁻¹)		
GO	1356,5	1593,6	2725,5	0,8262	0,3900
GO-LI	1351,9	1587,6	2751,4	0,8706	0,3293

Para determinar la pureza de las nanofases se utilizaba tradicionalmente la relación de intensidades Raman de las bandas D y G (I_D/I_G). Sin embargo, las impurezas carbonosas dificultan la interpretación de estos resultados, siendo aconsejable para determinar el grado de pureza de la muestra, utilizar la relación de intensidades de las bandas G' y G (I_{G'}/I_G). Esto se debe a que la banda G' es originada mediante un proceso que implica la generación de dos fonones, de manera que su intensidad es particularmente sensible a la pureza de la muestra. Las impurezas carbonosas no influyen en la relación de intensidades ya que el desorden no permitiría el efecto de acoplamiento de fonones necesario.

Como se puede comprobar, la relación de intensidades de ambas bandas (I_D/I_G) aumenta de 0,826 (GO) a 0,870 (GO-LI). La mayor relación de intensidades que presenta la nanofase híbrida podría atribuirse al aumento de dominios sp² y al restablecimiento de las redes de grafeno conjugado. Este aumento en la relación de intensidades de la nanofase híbrida en comparación con la del GO, indica que las interacciones de tipo π - π de los carbonos enlazados con hibridación sp² del grafeno no se dañan con la hibridación, y que el LI utilizado se adhiere con éxito a la superficie de grafeno.

4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de XPS se ha empleado para identificar y realizar una estimación de los grupos funcionales presentes en las superficies de las nanofases utilizadas. En todos los casos, las energías de ligadura han sido referenciadas al pico del C1s (284,8 eV) como una norma interna del sistema. La precisión es de ± 0,1 eV. Los espectros de XPS para el C1s se han resuelto a partir de la deconvolución de la curva a varios picos que se atribuyen a determinadas energías de enlace.

En la Figura 4.6, se muestra la deconvolución de la región C1s para las nanofases utilizadas. El espectro XPS del C1s del GO (Figura 4.6a) indica claramente un elevado grado de oxidación en relación a los átomos de carbono presentes en diferentes grupos funcionales: enlaces C-C de los anillos no oxigenados (banda ancha debido a la mezcla de carbonos sp² y sp³) (284.6 eV), enlaces C-O correspondientes a grupos hidroxilo y epoxi (286.7 eV) y enlaces O=C-O de grupos carboxilato a (288.5 eV).

De acuerdo con la Figura 4.6b, en la nanofase modificada con el líquido iónico, se produce un incremento de los enlaces C=C (284.6 eV) y C-C (285.8 eV) y una moderada reducción de los picos correspondientes a los grupos hidroxilo y epoxi (286.9 eV).

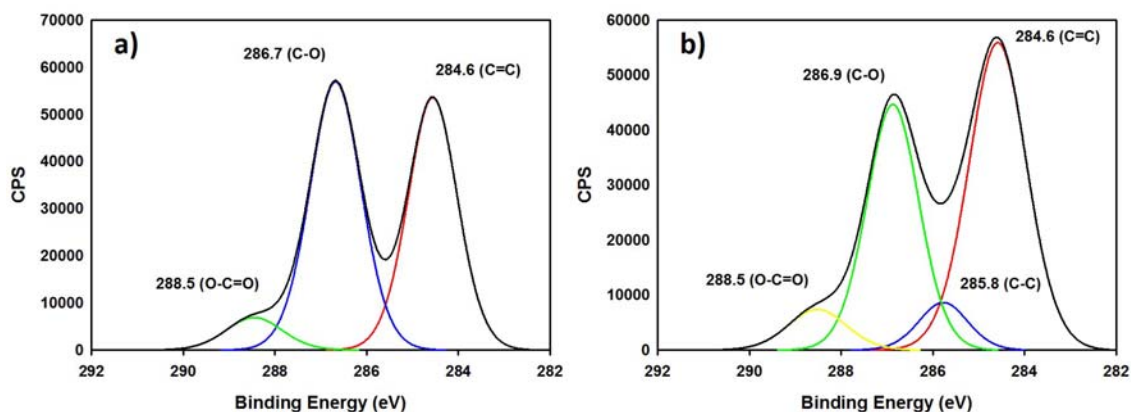


Figura 4.6. Deconvolución de la región C1s de: a) GO y b) GO-LI.

En la Tabla 4.2, se muestran los porcentajes atómicos relativos de los grupos funcionales presentes en las nanofases.

Tabla 4.2. La posición del pico C1s y el porcentaje atómico relativo de varios grupos funcionales en las nanofases utilizadas.

Nanofase	Energías de ligadura del espectro C1s			
	C=C sp ²	C-C sp ³	C-O	O=C-O
	(eV) (%)	(eV) (%)	(eV) (%)	(eV) (%)
GO	284,56 (28,9)		286,68 (31,83)	288,45 (4,24)
GO-LI	284,58 (36,28)	285,77 (4,77)	286,87 (26,23)	288,52 (4,85)

La comparación del espectro de XPS de las nanofases (Figura 4.7) evidencia la disminución de la contribución de las funcionalidades oxigenadas en la nanofase híbrida, consecuencia de la reducción del GO, así como el aumento de la intensidad del pico C-C a 284,6 eV, en la nanofase que contiene el líquido iónico.

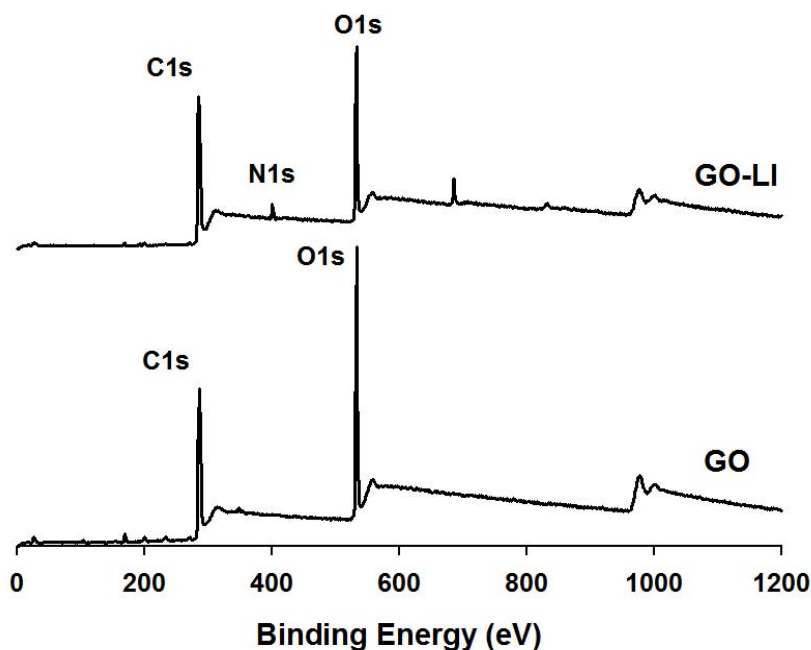


Figura 4.7. Espectros XPS de las nanofases utilizadas.

Como se puede comprobar los dos picos centrados en 286.8 eV y 533.9 eV pueden asignarse a las señales C1s y O1s. El pico O1 es mayor que el pico C1s en la nanofase de GO puro. En el caso de la nanofase híbrida GO-LI hay una menor presencia de grupos oxigenados. La presencia del pico a 401,4 eV en la nanofase modificada con el líquido iónico proviene de los anillos de imidazolio presentes en dicho líquido iónico.

El análisis de las composiciones elementales en la superficie de las nanofases se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Composición elemental de las nanofases utilizadas.

Nanofase	C (%)	O (%)	N (%)	S (%)	O/C
GO	64,93	35,06			0,54
GO-LI	72,13	25,07	2,28	0,52	0,35

Se muestra que las superficies de ambas nanofases están dominadas por carbono y oxígeno aunque en el caso de la nanofase modificada con LI, el 2,28 % de N que aparece es debido a la presencia de los grupos imidazolio en el LI que queda adsorbido sobre las láminas del GO.

Como se puede comprobar en los valores de la relación O/C, en la nanofase híbrida esta relación disminuye un 35,2%, lo que sugiere que la mayoría de los grupos oxigenados se eliminan durante el proceso de hibridación.

4.1.6. Morfología

La morfología de las nanofases se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.8, se muestra una micrografía TEM de GO. Como se puede comprobar el GO es transparente y tiene una superficie delgada y lisa.

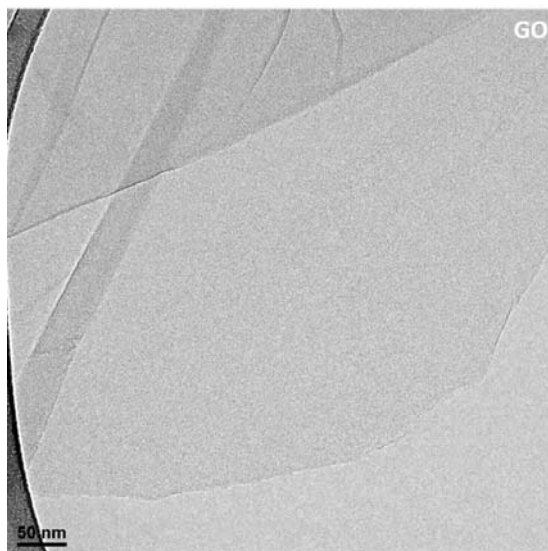


Figura 4.8. Micrografía TEM de óxido de grafeno (GO).

En cuanto a la nanofase híbrida GO-LI, cuya micrografía TEM se muestra en la Figura 4.9, se puede comprobar la presencia del LI adsorbido (puntos negros) en las láminas de GO.

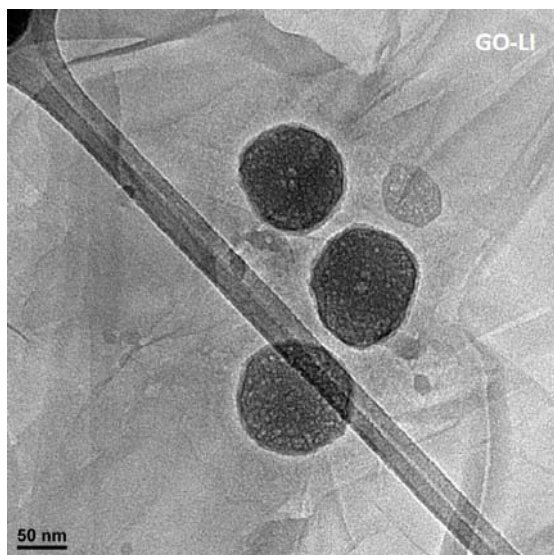


Figura 4.9. Micrografía TEM de la nanofase híbrida GO-LI.

Si se comparan las micrografías TEM de esta nanofase híbrida y la nanofase pura a mayores aumentos (Figura 4.10), se puede comprobar como el espaciado entre las láminas de GO se incrementa por la intercalación del LI, tal y como se mostró en los difractogramas XRD de las nanofases (Figura 4.1).

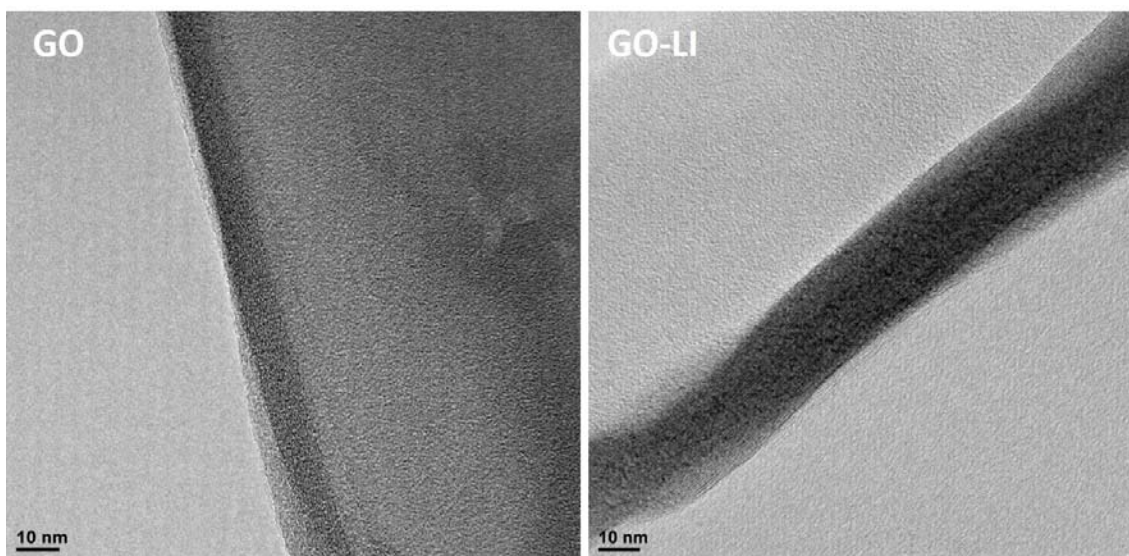


Figura 4.10. Micrografías TEM de la nanofase pura GO y de la híbrida GO-LI.

4.2. Procesabilidad de los polímeros puros mediante microextrusión

Antes de la obtención de los nanocomposites de las distintas matrices termoplásticas fue necesario estudiar la procesabilidad de los polímeros puros. Para todos ellos se estableció el mismo procedimiento, con consta de las etapas que a continuación se detallan.

4.2.1. Calibración del caudal de alimentación

Tras realizar el procedimiento de calibración descrito en el Apartado 3.3.2, se ha determinado el caudal de alimentación que proporciona el feeder (g/s) en función de la velocidad de giro del tornillo (rpm) para cada uno de los termoplásticos que vamos a utilizar en este estudio (PS y PMMA).

Como se indicó con anterioridad, dicho procedimiento se repitió tres veces para tres muestras distintas de cada polímero puro.

Tras realizar las tres pruebas a cada una de las tres muestras, y obtener los valores medios para cada prueba se ha obtenido la media de los valores medios de peso y del caudal, para cada una de las revoluciones del feeder

4.2.1.1. Resultados para poliestireno (PS)

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos para el poliestireno.

Tabla 4.4. Resultados de la media de todas las muestras de poliestireno.

MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
2,22	180	5	0,01235
4,71	180	10	0,02617
7,19	180	15	0,03995
9,67	180	20	0,05373

A partir de estos datos, se representa en una gráfica de dispersión (Figura 4.11), el caudal de alimentación (g/s) que proporciona el feeder frente a las revoluciones del tornillo (rpm).

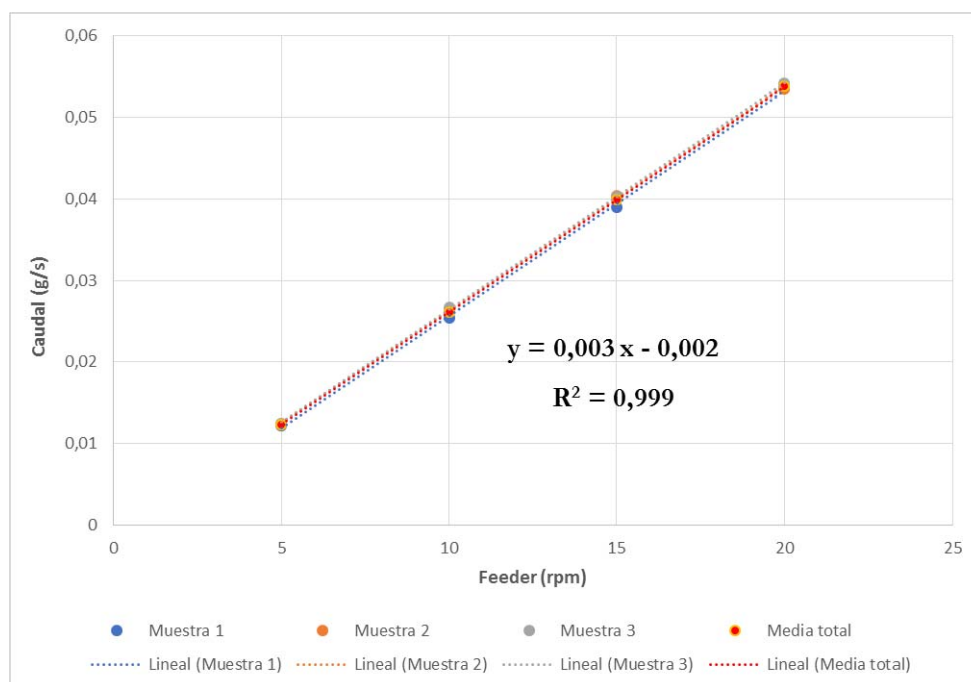


Figura 4.11. Comparativa de las rectas de regresión de las diferentes muestras de poliestireno.

Como se puede comprobar, existe una relación lineal entre las revoluciones del feeder (rpm) y el caudal de alimentación (g/s), con un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 0,999$.

4.2.1.2. Resultados para polimetilmetacrilato (PMMA)

En la Tabla 4.5 se presentan la media de los valores medios de peso y del caudal obtenido para cada una de las revoluciones del feeder, en el caso del polimetilmetacrilato.

Tabla 4.5. Resultados de la media de todas las muestras de PMMA.

MEDIA			
Peso (g)	Tiempo (s)	Revoluciones (rpm)	Caudal (g/s)
3,04	180	5	0,01623
6,51	180	10	0,03513
9,84	180	15	0,05377
13,22	180	20	0,07355

En la gráfica de la Figura 4.12, se representa el caudal de alimentación (g/s) que proporciona el feeder para distintos valores de revoluciones del tornillo (rpm).

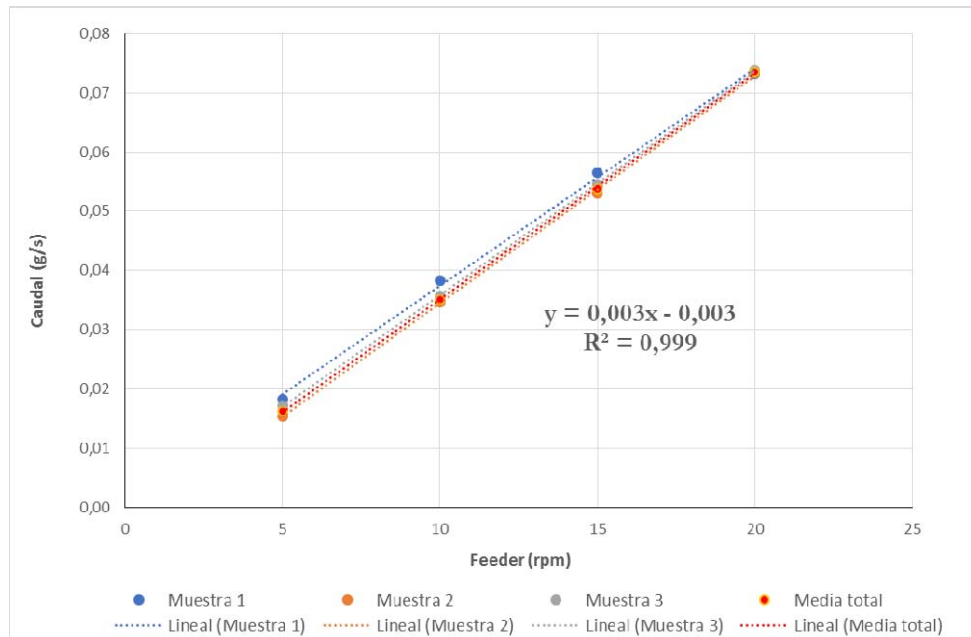


Figura 4.12. Comparativa de las rectas de regresión de las diferentes muestras de PMMA.

También para el PMMA, existe una relación lineal entre las revoluciones del feeder (rpm) y el caudal de alimentación (g/s), con un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 0,999$.

4.2.2. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad

Como se comentó en el Apartado 3.3.3, se ha fijado un procedimiento para evaluar la procesabilidad de los polímeros puros para dos perfiles de temperatura distintos (uno de baja y otro de alta).

Se ha comprobado que se pueden procesar fácilmente las dos matrices termoplásticas con sus dos perfiles de temperatura propuestos y se ha comprobado en cada caso, en qué condiciones el material se puede procesar sin dificultad. Esto es, que el material que salga por la boquilla ni se queme o salga demasiado fluido (dificultad para recogerlo e introducirlo en el interior del baño), ni que salga crudo o que salga demasiado lento.

Se ha comprobado la procesabilidad de los dos polímeros puros para distintas revoluciones del extruder. Para ello, tras conseguir unas condiciones de procesabilidad intermedias adecuadas, se han buscado las condiciones extremas (revoluciones del extruder y del caudal aportado por el feeder) donde el material empieza a no ser procesable.

Cabe señalar que para cambiar el caudal aportado por el feeder se debe vaciar el material que queda en el tornillo. Para ello, se para la alimentación y se deja en marcha el extruder. Una vez vacío, se introducen en el panel de control las rpm del feeder que corresponden al caudal de alimentación deseado y se activa la alimentación.

Normalmente, el material se quemará o saldrá muy fluido, para una velocidad del feeder baja y una velocidad del extruder alta. Por el contrario, el material saldrá crudo para una velocidad del feeder alta y una velocidad del extruder baja.

4.2.2.1. Procesabilidad del poliestireno (PS)

4.2.2.1.1. Perfil de baja temperatura

Tabla 4.6. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de baja temperatura (PS).

Perfil Baja T ^a	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
(°C)	135	180	170	170	180		
y = 0,003 x - 0,002							
Feeder	Caudal		Extruder	Torque	Presión	SME	Procesabilidad
(rpm)	(g/s)	(kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(kW·h/kg)	
5	0,013	0,0468	50	1,22	2,4	0,136494	Lento
5	0,013	0,0468	100	1,21	5,7	0,27075	Lento
5	0,013	0,0468	150	1,23	8,7	0,412837	OK
5	0,013	0,0468	200	1,21	12,6	0,5415	OK
10	0,028	0,1008	50	1,53	2,6	0,079475	OK
10	0,028	0,1008	100	1,42	5,4	0,147522	OK
10	0,028	0,1008	150	1,39	8,7	0,216608	OK
10	0,028	0,1008	200	1,32	11,4	0,274266	OK
15	0,043	0,1548	50	1,69	2,6	0,057163	OK
15	0,043	0,1548	100	1,57	5,2	0,106208	OK
15	0,043	0,1548	150	1,48	8,4	0,150179	OK
15	0,043	0,1548	200	1,43	11,9	0,193474	OK
20	0,058	0,2088	50	1,88	5,2	0,047144	OK
20	0,058	0,2088	100	1,69	7,5	0,084759	OK
20	0,058	0,2088	150	1,57	11,8	0,118111	OK
20	0,058	0,2088	200	1,5	14,2	0,150459	OK

Como se puede observar en la Tabla 4.6, el PS es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extruder entre 50 y 100 rpm y para un caudal de alimentación correspondiente a 5 rpm del feeder. En estos casos, aunque el material se

funde, sale muy despacio por la boquilla. En la Figura 4.13 se muestra la ventana de procesabilidad.

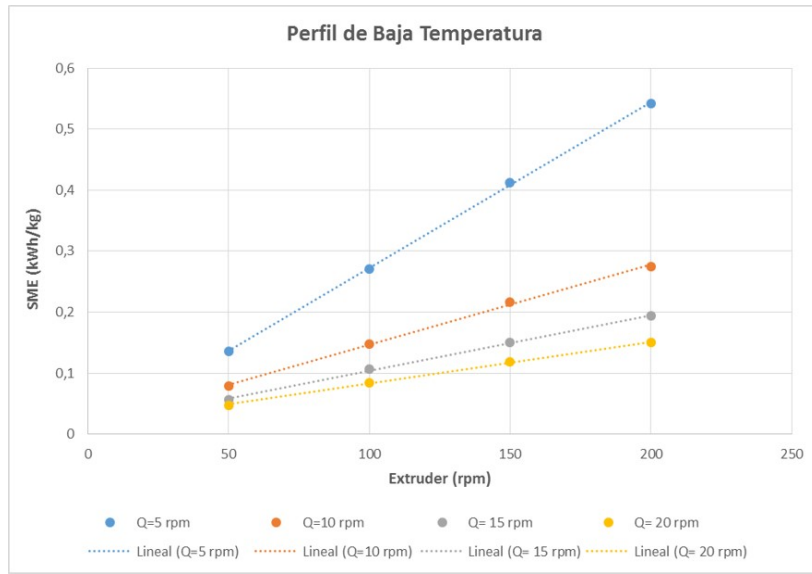


Figura 4.13. Ventana de procesabilidad para el perfil de baja temperatura del PS

4.2.2.1.2. Perfil de alta temperatura

Tabla 4.7. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de alta temperatura (PS).

Perfil Alta T ^a	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
(°C)	135	200	190	190	200		
y = 0,003 x - 0,002							
Feeder	Caudal		Extruder	Torque	Presión	SME	Procesabilidad
(rpm)	(g/s)	(kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(kW·h/kg)	
5	0,013	0,0468	50	0,85	1,1	0,095098	Lento
5	0,013	0,0468	100	0,87	4,3	0,194671	Lento
5	0,013	0,0468	150	0,88	8,3	0,295363	OK
5	0,013	0,0468	200	0,89	11,5	0,398293	OK
10	0,028	0,1008	50	1,03	1,2	0,053503	OK
10	0,028	0,1008	100	1,06	4,6	0,110122	OK
10	0,028	0,1008	150	1,05	8,1	0,163625	OK
10	0,028	0,1008	200	1,04	11,4	0,216088	OK
15	0,043	0,1548	50	1,2	1,8	0,040589	OK
15	0,043	0,1548	100	1,17	5,1	0,079149	OK
15	0,043	0,1548	150	1,15	8,5	0,116694	OK
15	0,043	0,1548	200	1,13	11	0,152885	OK
20	0,058	0,2088	50	1,33	3,5	0,033352	OK
20	0,058	0,2088	100	1,27	6,7	0,063694	OK
20	0,058	0,2088	150	1,23	10,9	0,092533	OK
20	0,058	0,2088	200	1,2	13,7	0,120368	OK

En la Figura 4.14 se muestra la ventana de procesabilidad para este perfil de temperaturas.

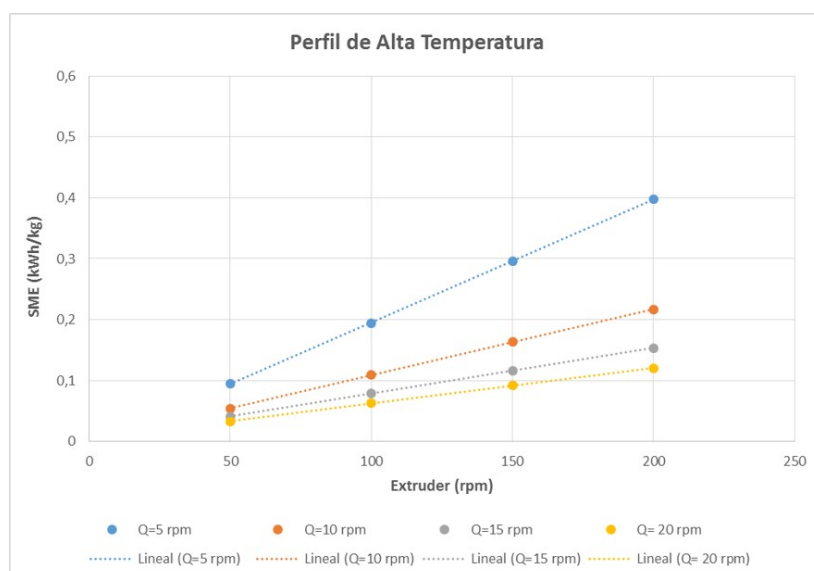


Figura 4.14. Ventana de procesabilidad para el perfil de alta temperatura PS.

Al igual que con el perfil de baja temperatura, el PS es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extruder entre 50 y 100 rpm y para un caudal de alimentación correspondiente a 5 rpm del feeder. En estos casos, al igual que el caso anterior, el material sale muy despacio por la boquilla.

Como se puede comprobar en las gráficas de procesabilidad obtenidas para ambos perfiles de temperatura (Figuras 4.13 y 4.14), la energía mecánica específica (SME) depende de varios parámetros de proceso, tales como la velocidad de rotación del tornillo (extruder), del caudal de alimentación del feeder y del perfil de temperaturas empleado.

Independientemente del perfil de temperaturas seleccionado, para un caudal constante del feeder, el aumento de la velocidad de rotación del tornillo induce una reducción del par debido al adelgazamiento por cizallamiento de la matriz polimérica, así como una menor proporción de llenado del extrusor y un importante calentamiento viscoso. A pesar de la disminución del par del motor, el aumento de la velocidad del tornillo produce un aumento lineal de la SME.

Por otro lado, para una velocidad de rotación del tornillo constante, al aumentar la velocidad de alimentación se produce un aumento del par (como se esperaba de una proporción de relleno más alta) y una reducción del tiempo de residencia, dando lugar a una disminución de la SME.

Por último, cabe señalar como para un caudal de alimentación constante, los valores de SME disminuyen linealmente con la temperatura del cilindro. Esta tendencia está relacionada con la reducción en los valores del par causada por la disminución de la viscosidad de la matriz al aumentar la temperatura. En la Figura 4.15, se muestran los valores obtenidos de SME para ambos perfiles de temperatura y distintos valores de velocidad de rotación del extruder, manteniendo constante el caudal de alimentación.

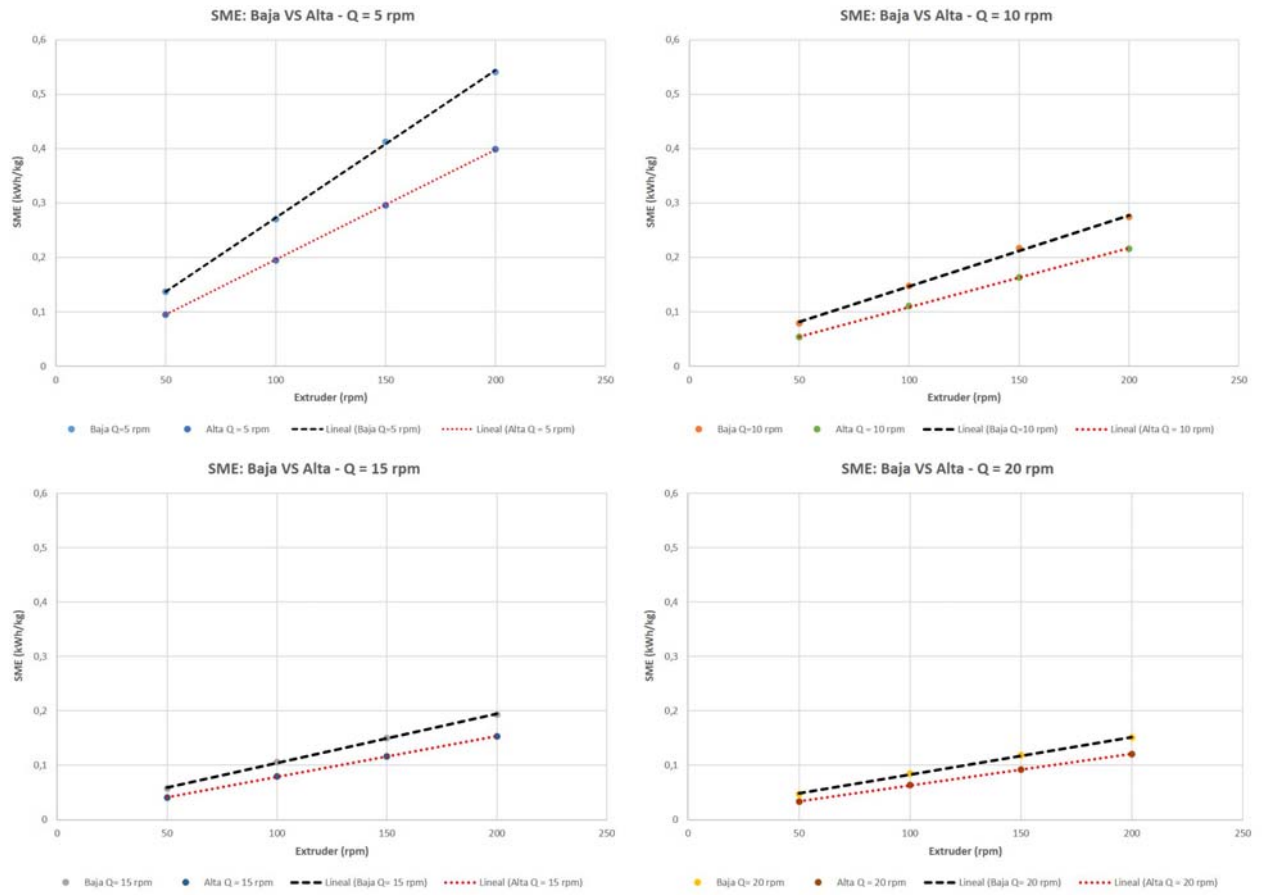


Figura 4.15. Valores de SME obtenidos para los distintos caudales de alimentación en los dos perfiles de temperatura PS.

4.2.2.2. Procesabilidad del polimetilmetacrilato (PMMA)

4.2.2.2.1. Perfil de baja temperatura

Tabla 4.8. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de baja temperatura (PMMA).

Perfil Baja T ^a (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
	190	230	220	220	230		
y = 0,003 x - 0,003							
Feeder (rpm)	Caudal (g/s) (kg/h)		Extruder (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SME (kW·h/kg)	Procesabilidad
5	0,012	0,0432	50	2,23	4,6	0,270284	LENTO
5	0,012	0,0432	100	2,11	7,2	0,511478	OK
5	0,012	0,0432	150	2,07	10,3	0,752673	OK
5	0,012	0,0432	200	1,96	13,5	0,950235	OK
10	0,027	0,0972	50	2,65	4,1	0,142751	OK
10	0,027	0,0972	100	2,51	7,7	0,270418	OK
10	0,027	0,0972	150	2,44	10,7	0,394315	OK
10	0,027	0,0972	200	2,4	14,1	0,517135	OK
15	0,042	0,1512	50	3,24	5,7	0,1122	OK
15	0,042	0,1512	100	2,91	8,4	0,201544	OK
15	0,042	0,1512	150	2,75	11,1	0,285694	OK
15	0,042	0,1512	200	2,57	14,3	0,355992	OK
20	0,057	0,2052	50	-	-	-	SERVO
20	0,057	0,2052	100	3,16	11,6	0,161264	OK
20	0,057	0,2052	150	2,96	13,5	0,226587	OK
20	0,057	0,2052	200	2,77	16,7	0,282723	OK

Como se puede observar en la Tabla 4.8, el PMMA es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extruder de 50 rpm y para los caudales de alimentación correspondientes a 5 y 20 rpm del feeder. En el primer caso, aunque el material se funde, sale muy despacio por la boquilla. Para un caudal de alimentación correspondiente a 20 rpm del feeder, el valor del par del tornillo es tan elevado que salta la alarma y se para la máquina. En la Figura 4.16 se muestra la ventana de procesabilidad.

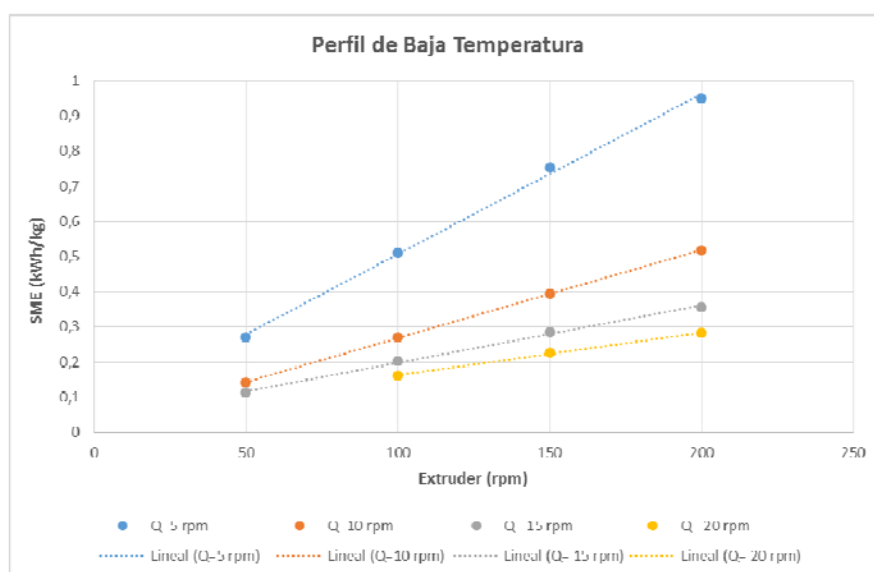


Figura 4.16. Ventana de procesabilidad para el perfil de baja temperatura PMMA.

4.2.2.2.2. Perfil de alta temperatura

Tabla 4.9. Valores de SME obtenidos para diferentes condiciones de proceso para el perfil de alta temperatura PMMA.

Perfil Alta T ^a	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Cabezal		
(°C)	205	245	235	235	245		
$y = 0,003 x - 0,003$							
Feeder	Caudal		Extruder	Torque	Presión	SME	Procesabilidad
(rpm)	(g/s)	(kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(kW·h/kg)	
5	0,012	0,0432	50	1,82	3,1	0,22059	LENTO
5	0,012	0,0432	100	1,71	5,8	0,414516	LENTO
5	0,012	0,0432	150	1,66	9,2	0,603593	OK
5	0,012	0,0432	200	1,75	12,8	0,848424	OK
10	0,027	0,0972	50	2,14	3,9	0,115278	OK
10	0,027	0,0972	100	2,05	6,4	0,22086	OK
10	0,027	0,0972	150	2,03	9,7	0,328057	OK
10	0,027	0,0972	200	2,04	13,1	0,439564	OK
15	0,042	0,1512	50	2,52	4,3	0,087266	OK
15	0,042	0,1512	100	2,39	6,8	0,165529	OK
15	0,042	0,1512	150	2,27	9,5	0,235827	OK
15	0,042	0,1512	200	2,22	13,1	0,30751	OK
20	0,057	0,2052	50	2,81	6,8	0,071701	OK
20	0,057	0,2052	100	3,16	11,6	0,161264	OK
20	0,057	0,2052	150	2,96	13,5	0,226587	OK
20	0,057	0,2052	200	2,77	16,7	0,282723	OK

Con el perfil de alta temperatura, el PMMA es procesable en todas las condiciones estudiadas, excepto para una velocidad del extruder entre 50 y 100 rpm y para un caudal de alimentación correspondiente a 5 rpm del feeder. En estos casos, el material sale muy despacio por la boquilla. En la Figura 4.17 se muestra la ventana de procesabilidad para este perfil de temperaturas.

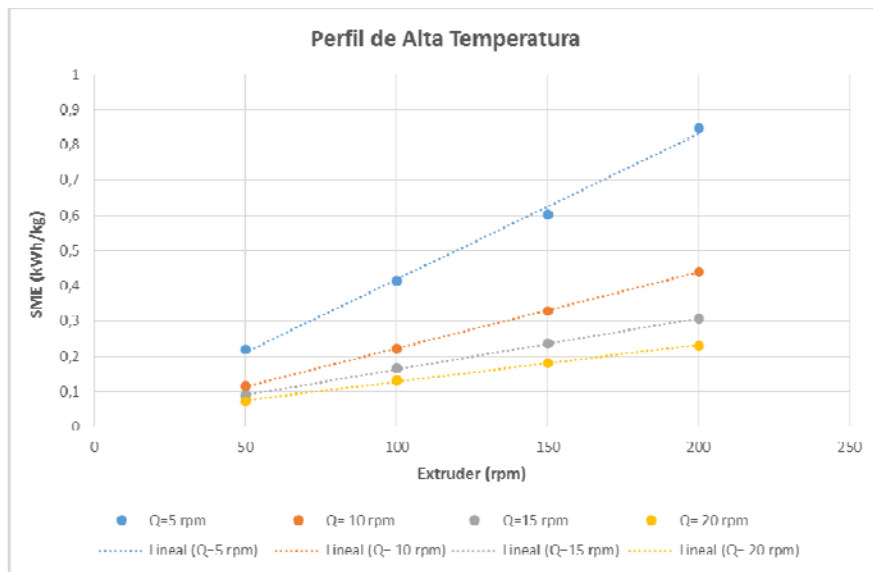


Figura 4.17. Ventana de procesabilidad para el perfil de alta temperatura PMMA.

Como se puede comprobar en las gráficas de procesabilidad obtenidas con ambos perfiles de temperatura (Figuras 4.16 y 4.17), al igual que en el PS, para un caudal de alimentación del feeder constante, la energía mecánica específica (SEM) depende de los mismos parámetros de proceso, esto es, de la velocidad de rotación del tornillo (extruder) y del perfil de temperaturas empleado.

Independientemente del perfil de temperaturas seleccionado, para un caudal constante del feeder, el aumento de la velocidad de rotación del tornillo induce una reducción del par del motor y un aumento lineal de la SME.

En la Figura 4.18, se muestran los valores obtenidos de SME para ambos perfiles de temperatura y distintos valores de velocidad de rotación del extruder, manteniendo constante el caudal de alimentación

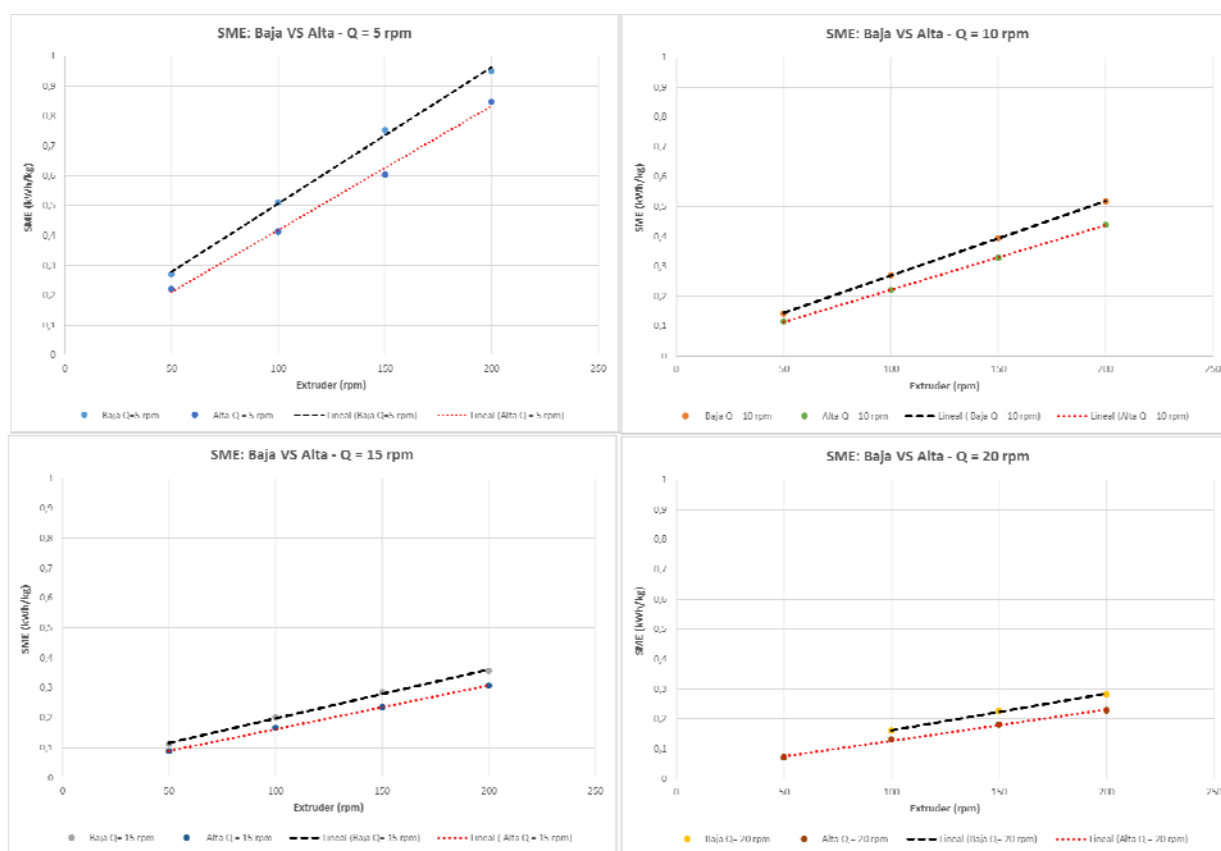


Figura 4.18. Valores de SME obtenidos para los distintos caudales de alimentación en los dos perfiles de temperatura PMMA.

4.2.3. Estimación de los valores de energía mecánica específica mínima y máxima (SME) para cada polímero

Para simplificar al máximo el diseño de experimentos, se pretenden fijar dos valores de Energía Mecánica Específica (alto y bajo) para cada uno de los polímeros utilizados en el presente estudio (PS y PMMA), de acuerdo con las gráficas obtenidas con ambos perfiles de temperatura, en sus ventanas de procesabilidad. Estos valores máximo y mínimo de la SME serán una vez elegidos, los mismos para todas las extrusiones que se hagan con los distintos nanocomposites de cada polímero, con independencia del perfil de temperaturas.

Tras obtener el SME para las velocidades del extruder anteriormente mencionadas, se realizará una estimación modificando la velocidad del extruder, hasta obtener los valores de SME deseados. Para realizar las estimaciones, se debe tantear alrededor de qué valores de velocidad del extruder se pueden obtener los valores de SME deseados.

4.2.3.1. Poliestireno

Los valores estimados de la velocidad del extruder necesaria para obtener el valor de SME deseado, para ambos perfiles de temperaturas en el poliestireno, se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Estimación de la velocidad del extruder para ambos perfiles de temperatura en PS.

Perfil de baja temperatura

EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,14	96	SME=	0,140624	Q= 10 rpm
EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,37	141	SME=	0,375447	Q= 5 rpm

Perfil de alta temperatura

EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,14	130	SME=	0,133704	Q= 10 rpm
EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,37	193	SME=	0,371397	Q= 5 rpm

4.2.3.2. Polimetilmetacrilato

En el caso del polimetilmetacrilato, los valores estimados de la velocidad del extruder necesaria para obtener el valor de SME deseado, para ambos perfiles de temperaturas, se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Estimación de la velocidad del extruder para ambos perfiles de temperatura en PMMA

Perfil de baja temperatura

EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,2	75	SME=	0,202813	Q= 10 rpm
EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,5	100	SME=	0,501782	Q= 5 rpm

Perfil de alta temperatura

EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,2	93	SME=	0,203395	Q= 10 rpm
EXTRUDER (RPM) PARA SME=0,5	125	SME=	0,502994	Q= 5 rpm

4.3. Extrusión de las muestras de polímeros puros y de sus distintos nanocomposites

Una vez que conoce el valor aproximado de la velocidad del extruder para el cual se va a obtener el valor de SME deseado, se comprueba en la microextrusora que para esa velocidad estimada se obtiene realmente el valor de SME requerido.

Se va variando la velocidad del extruder de uno en uno alrededor de la velocidad estimada teóricamente para después elegir el valor de SME fijado en cada perfil de temperatura. En

el perfil de alta temperatura se fija el valor máximo que debe coincidir con su homólogo en el perfil de baja temperatura; del mismo modo se debe hacer en torno al valor mínimo. En cada caso se ha comprobado los valores de SME mínimo y máximo con los que se han obtenido tanto las muestras de polímero puro como de los distintos nanocomposites.

4.3.1. Extrusión de las muestras de poliestireno puro y de los distintos nanocomposites

En la Tabla 4.12, se puede comprobar cómo se repiten los valores de SME (alto y bajo) seleccionados, para las muestras de poliestireno puro extruidas con distintas condiciones de proceso.

Tabla 4.12. Resultados obtenidos en la extrusión de muestras de poliestireno puro.

Resultados obtenidos en la extrusión de muestras de poliestireno puro						
Orden	Muestra	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SME
1	SBAP	5	135	1,22	7,6	0,36853298
2	SBBP	10	88	1,5	5,2	0,13713301
3	SAAP	5	179	0,92	10,1	0,36848823
4	SABP	10	120	1,1	6,2	0,13713301
5	rSAAP	5	179	0,92	9,8	0,36848823
6	rSABP	10	124	1,07	6,4	0,13783946
7	rSBAP	5	136	1,21	7,4	0,36821972
8	rSBBP	10	90	1,47	4,9	0,13744468

En las Tablas 4.13 y 4.14, al igual que en la tabla anterior, se puede comprobar cómo se repiten los mismos valores de alta y baja SME para todas las muestras de los distintos nanocomposites de PS, obtenidos con diferentes condiciones de proceso.

Tabla 4.13. Resultados obtenidos en la extrusión de las distintas muestras de nanocomposites de PS con GO.

Resultados obtenidos en la extrusión de nanocomposites						
Orden	Material	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SEM
1	SAAMG	5	146	1,13	8,1	0,36915951
2	SABMG	10	98	1,35	4,8	0,13744468
3	SBAMG	5	121	1,36	7,6	0,36821972
4	SBBMG	10	73	1,81	5,2	0,13726807
5	rSAAMG	5	131	1,24	7,2	0,363476
6	rSABMG	10	95	1,39	5,2	0,13718496
7	rSBAMG	5	103	1,58	6,1	0,36414729
8	rSBBMG	10	71	1,88	4,7	0,13867056

Tabla 4.14. Resultados obtenidos en la extrusión de las distintas muestras de nanocomposites de PS con GO-LI.

Resultados obtenidos en la extrusion de nanocomposites						
Orden	Material	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SEM
1	SAAMI	5	177	0,93	9,8	0,36833316
2	SABMI	10	117	1,13	6,7	0,13735118
3	SBAMI	5	116	1,42	7,3	0,36857774
4	SBBMI	10	73	1,81	5,2	0,13726807
5	rSAAMI	5	152	1,09	8,8	0,37072583
6	rSABMI	10	96	1,38	5,4	0,13763168
7	rSBAMI	5	111	1,48	6,8	0,36759319
8	rSBBMI	10	71	1,86	5,3	0,13719535

4.3.2. Extrusión de las muestras de polimetilmetacrilato puro y de los distintos nanocomposites

En la Tabla 4.15, se muestran los valores de SME (alto y bajo) seleccionados, para las muestras de polimetilmetacrilato puro extruidas con distintas condiciones de proceso.

Tabla 4.15. Resultados obtenidos en la extrusión de muestras de PMMA puro.

Resultados obtenidos en la extrusión de muestras de poliestireno puro						
Orden	Muestra	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SME
1	ABAP	9	192	2,2	12,8	0,51196325
2	ABBP	9	69	2,55	5,3	0,21325742
3	AAAP	7	192	1,59	10,2	0,4933464
4	AABP	7	69	1,79	5,3	0,19959779
5	rAAAP	7	189	1,62	10,5	0,49480084
6	rAABP	7	76	1,69	4,2	0,2075649
7	rABAP	9	172	2,44	11,7	0,50866651
8	rABBP	9	64	2,73	4,6	0,21176662

En las Tablas 4.16 y 4.17, se puede comprobar cómo se repiten los mismos valores de alta y baja SME para todas las muestras de los distintos nanocomposites de PMMA, obtenidos con diferentes condiciones de proceso.

Tabla 4.16. Resultados obtenidos en la extrusión de las distintas muestras de nanocomposites de PMMA con GO.

Resultados obtenidos en la extrusion de nanocomposites						
Orden	Material	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SEM
1	AAAMG	7	150	2,08	6,8	0,50420623
2	AABMG	10	85	2,2	7,2	0,20146702
3	ABAMG	10	173	2,7	6,4	0,5032366
4	ABBMG	10	61	3,12	7,5	0,20504387
5	rAAAMG	7	150	2,08	5,9	0,50420623
6	rAABMG	10	85	2,2	6,3	0,20146702
7	rABAMG	10	173	2,7	7,2	0,5032366
8	rABBMG	10	61	3,11	6,8	0,20438667

Tabla 4.17. Resultados obtenidos en la extrusión de las distintas muestras de nanocomposites de PMMA con GO-LI.

Resultados obtenidos en la extrusion de nanocomposites						
Orden	Material	Feeder	Extruder	Torque	Presión	SEM
1	AAAMI	7	186	1,66	12	0,49897024
2	AABMI	10	98	1,92	6,5	0,20271676
3	ABAMI	7	135	2,3	9,7	0,50178216
4	ABBMI	10	69	2,7	5,4	0,20071286
5	rAAAMI	7	172	1,81	11,2	0,50310732
6	rAABMI	10	86	2,2	6,2	0,20383722
7	rABAMI	7	132	2,35	9,5	0,50129735
8	rABBMI	10	65	2,9	5,3	0,20308306

4.4. Resultados del análisis térmico

En este apartado se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidos de los ensayos realizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como de las temperaturas de degradación (T_d) (pérdida de un 50% de peso) obtenidos de los ensayos realizados mediante termogravimetría (TGA), de las muestras extruidas tanto de los polímeros puros como de los distintos nanocomposites modificados con las dos nanofases utilizadas en el estudio.

4.4.1. Resultados del análisis térmico PS

Tabla 4.18. Propiedades térmicas de las muestras de poliestireno puro y sus nanocomposites.

Muestra	T_g (°C)	T_d (°C) ($\Delta m = -50\%$)
SBAP	89,20	411,07
SBBP	90,51	411,20
SAAP	89,14	410,77
SABP	89,64	411,20
rSAAP	88,41	410,81
rSABP	87,73	411,54
rSBAP	88,93	410,59
rSBBP	89,91	411,17
SAAMG	89,19	408,32
SABMG	89,00	407,99
SBAMG	88,86	409,49
SBBMG	87,09	408,02
rSAAMG	88,78	408,06
rSABMG	88,70	407,36
rSBAMG	89,27	408,25
rSBBMG	89,29	408,59
SAAMI	87,82	407,45
SABMI	87,63	407,22
SBAMI	87,80	407,77
SBBMI	88,50	407,97
rSAAMI	88,37	407,8
rSABMI	87,69	407,18
rSBAMI	87,67	408,02
rSBBMI	87,82	408,85

4.4.2. Resultados del análisis térmico PMMA

Tabla 4.19. Propiedades térmicas de las muestras de PMMA puro y sus nanocomposites.

Muestra	T _g (°C)	T _d (°C) (Δm = -50%)
ABAP	112,41	370,06
ABBP	111,77	370,51
AAAP	111,57	369,53
AABP	111,61	369,81
rAAAP	112,28	369,24
rAABP	112,89	369,22
rABAP	111,90	369,02
rABBP	113,03	368,63
AAAMG	111,28	368,89
AABMG	113,42	369,38
ABAMG	112,75	370,01
ABBMG	111,79	369,85
rAAAMG	113,31	370,29
rAABMG	111,28	370,03
rABAMG	112,40	369,66
rABBMG	111,96	369,54
AAAMI	111,70	370,47
AABMI	110,71	369,64
ABAMI	109,97	369,76
ABBMI	111,66	369,46
rAAAMI	112,57	369,41
rAABMI	113,28	369,26
rABAMI	111,80	369,31
rABBMI	112,14	369,22

4.5. Resultados de los ensayos DMA

A continuación se muestran los valores de las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras extruídas de los polímeros puros y de sus correspondientes nanocomposites modificados con las nanofases de óxido de grafeno utilizadas (GO y GO-LI).

Para cada una de las muestras analizadas se han realizado tres ensayos, obteniéndose para cada muestra extruída, los valores medios del Módulo de almacenamiento (E') y la temperatura en el “Onset”; del Módulo de pérdida (E'') y la temperatura correspondiente al pico máximo y la Tangente de pérdidas ($\tan \delta$) y la temperatura correspondiente al pico máximo.

4.5.1. Resultados DMA muestras extruídas de PS.

En la Tabla 4.20, se muestran los resultados de los ensayos DMA realizados a las muestras extruídas de PS.

Tabla 4.20. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de poliestireno puro y sus nanocomposites.

Muestra	Módulo de almacenamiento “Onset”		Módulo de pérdida “Máx. Pico”		Factor de pérdida (E''/E') “Máx. Pico”	
	E' (MPa)	T(°C)	E'' (MPa)	T(°C)	Tan δ	T(°C)
SBAP	2515	101,82	374,27	102,09	3,89	114,81
SBBP	2407	101,40	385,67	101,56	3,87	114,97
SAAP	2545	98,51	359,15	100,57	3,98	112,89
SABP	2381	99,42	362,67	100,41	3,98	113,19
rSAAP	2649	98,63	404,40	100,26	4,02	112,86
rSABP	2671	99,74	393,10	101,99	4,02	113,65
rSBAP	2625	99,54	387,67	101,29	4,02	113,37
rSBBP	2752	99,93	389,50	101,87	4,01	114,15
SAAMG	2707	100,89	376,7	100,9	3,801	113,75
SABMG	2663	101,48	400,8	100,18	3,998	113,03
SBAMG	2624	101,06	386	101,85	3,668	113,88
SBBMG	2658	100,37	401,8	101,77	3,719	114,48
rSAAMG	2817	99,85	402,6	101,05	3,836	112,89
rSABMG	2639	100,51	390,9	101,77	3,935	114,04
rSBAMG	2624	101,01	384,9	102,07	3,894	114,77
rSBBMG	2493	100,32	362,5	101,62	3,977	113,9
SAAMI	2749	99,80	392,2	101,19	3,876	112,89
SABMI	3082	100,23	447,7	101,48	3,885	113,75
SBAMI	2990	100,01	434,4	101,30	3,890	114,20
SBBMI	2802	100,12	416,5	101,34	3,943	113,32
rSAAMI	2877	100,01	418,3	101,34	3,823	114,04
rSABMI	3401	99,86	487,5	100,61	3,935	112,89
rSBAMI	2739	99,50	403,2	101,01	3,832	112,81
rSBBMI	2684	100,55	409,5	101,34	3,910	113,32

4.5.2. Resultados DMA muestras extruidas de PMMA.

En la Tabla 4.21, se muestran los resultados de los ensayos DMA realizados a las muestras extruidas de PMMA.

Tabla 4.21. Propiedades dinamo-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites.

Muestra	Módulo de almacenamiento “Onset”		Módulo de pérdidas “Máximo”		Factor de pérdida “Máximo”	
	E' (MPa)	T(°C)	E" (MPa)	T(°C)	Tan δ	T(°C)
AAAP	3052	118,69	226,8	118,52	1,624	136,72
AABP	2858	118,58	225,3	118,99	1,615	136,59
ABAP	2928	119,17	225,3	119,10	1,618	137,58
ABBP	3230	118,38	251,4	118,09	1,676	137,00
rAAAP	3052	119,55	239,8	119,31	1,691	136,53
rAABP	3075	118,87	249,7	118,92	1,691	136,20
rABAP	3210	119,33	268,4	119,67	1,693	137,87
rABBP	3156	119,80	236,1	120,50	1,680	136,92
AAAMG	2747	118,74	220,6	118,09	1,631	137,58
AABMG	3345	118,92	255,3	118,52	1,684	139,29
ABAMG	3060	119,25	251,9	119,13	1,681	137,16
ABBMG	3157	118,89	240,9	118,23	1,691	137,00
rAAAMG	3165	119,26	246,0	118,66	1,645	138,30
rAABMG	3100	119,20	245,4	118,95	1,647	137,00
rABAMG	3338	119,78	259,7	120,28	1,694	137,81
rABBMG	2865	119,50	231,3	119,67	1,681	137,29
AAAMI	2521	118,69	219,3	117,65	1,618	137,44
AABMI	3249	118,68	250,6	118,09	1,662	136,14
ABAMI	3041	118,73	242,3	118,98	1,662	137,6
ABBMI	3048	118,74	244,4	118,37	1,667	137,44
rAAAMI	2594	120,03	241,5	120,69	1,699	137,44
rAABMI	2974	118,63	239,8	118,09	1,670	136,14
rABAMI	2864	120,45	217,1	121,90	1,655	137,69
rABBMI	2620	119,62	222,7	119,96	1,670	137,72

4.6. Análisis estadístico

Como se comentó en el Apartado 3.3.6, una vez realizadas las ejecuciones experimentales, los resultados de las variables respuesta se introducen en el software y se analizan estadísticamente los resultados.

El análisis estadístico de los resultados consiste fundamentalmente en el análisis de varianza observado para el diseño de experimentos seleccionado (factorial completo de 3 factores con 2 niveles cada uno) de acuerdo al modelo seleccionado valorando la significación estadística de los efectos causados por los diferentes factores y sus interacciones mediante contrastes de hipótesis adecuados.

El análisis de varianza enumera las fuentes de variación, sus grados de libertad, la suma total de los cuadrados del error y los cuadrados medios. La tabla de análisis de varianza también incluye los estadísticos F y los valores P. Estos se utilizan para determinar si los factores considerados están relacionados de forma estadísticamente significativa con la respuesta a partir de los contrastes de hipótesis realizados.

Una breve descripción de los elementos de una tabla ANOVA son:

- Fuente: indica la fuente de variación. ya sea del factor. de la interacción o del error. El total es la suma de todas las fuentes.
- DF: grados de libertad de cada fuente. Si un factor tiene 2s niveles. los grados de libertad son $(n-1) = 1$. Si se tiene un total de 24 observaciones, el total de grados de libertad es $(n - 1) = 23$.
- SS: suma de cuadrados entre grupos (factor) y la suma de cuadrados dentro de los grupos (error).
- MS: los cuadrados medios se calculan dividiendo la suma de cuadrados por los grados de libertad.
- F: Se calcula dividiendo el factor MS por el error MS. Este valor F ó bien el valor P son estadísticos que se usan para determinar si un factor es estadísticamente significativo. Si el valor de P es inferior a 0.05, la hipótesis nula de igualdad de medias no se cumple y por tanto el efecto del factor se considera significativo.

A continuación tanto para PS como para PMMA de acuerdo al diseño experimental seleccionado, 3 factores a 2 niveles cada uno, SME (baja y alta), tipo de nanofase (GO, GO-LI) y % de nanofase (0, 0.5 %) y 3 réplicas se muestran las tablas de análisis de varianza para los factores considerados y sus interacciones así como los diagramas de Pareto de efectos en las respuestas debidos a los factores individuales y a las interacciones indicadas en las tablas ANOVA, lo que permite visualizar gráficamente las conclusiones numéricas de las tablas ANOVA ya que en ellos se indican el valor crítico del efecto a partir del cual un factor o una interacción se pueden considerar significativos.

Para los factores e interacciones de factores que aparecen como significativos en las tablas y diagramas anteriores mostraremos además los gráficos de efectos principales, de interacciones y de residuos. Estos últimos se utilizan para comprobar que se cumplen las hipótesis bajo las cuales la técnica del análisis de varianza es válida. (Residuos normales, independientes y homocedásticos).

Para ambas matrices poliméricas (PS y PMMA), de acuerdo al diseño experimental establecido, las variables estudiadas son las propiedades térmicas [temperatura de transición vítrea (T_g) a partir de DSC y temperatura de descomposición (T_d) a partir de TGA] y las propiedades dinámico-mecánicas [módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E''), factor de pérdidas ($\tan \delta$) así como el valor de T_g calculado a partir de la curva del módulo de pérdidas tal como se establece en la norma ASTM D 4065-200].

4.6.1. Muestras extruidas de PS

4.6.1.1. Efecto de las variables de proceso en las propiedades térmicas

Factorial Regression: Tg DSC (°C) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipo de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	6.2733	0.89619	1.38	0.279
Linear	3	4.0229	1.34097	2.07	0.145
SME	1	0.0000	0.00000	0.00	0.998
%NF	1	3.5497	3.54970	5.47	0.033
Tipo NF	1	0.4732	0.47320	0.73	0.406
2-Way Interactions	3	1.5669	0.52232	0.80	0.509
SME*%NF	1	0.8103	0.81034	1.25	0.280
SME*Tipo NF	1	0.0040	0.00400	0.01	0.938
%NF*Tipo NF	1	0.7526	0.75260	1.16	0.298
3-Way Interactions	1	0.6834	0.68344	1.05	0.320
SME*%NF*Tipo NF	1	0.6834	0.68344	1.05	0.320
Error	16	10.3862	0.64914		
Total	23	16.6595			

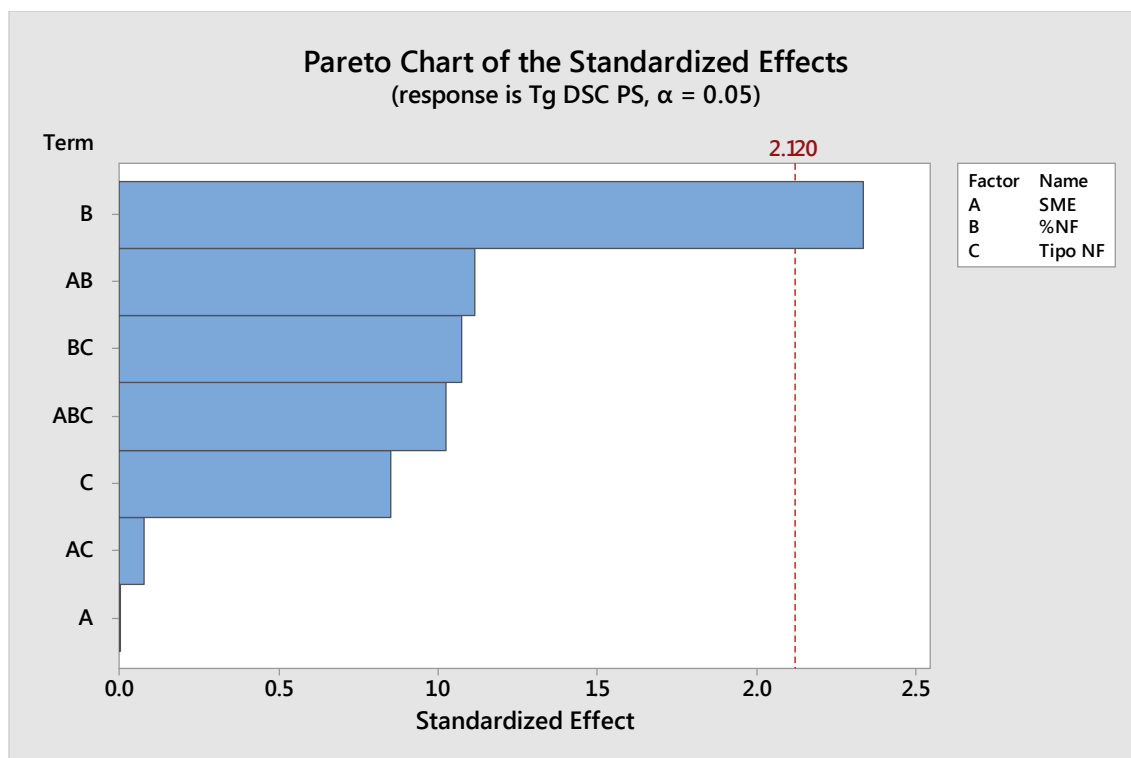


Figura 4.19. Pareto de efectos principales e interacciones para Tg por DSC en nanocomposites de PS.

La tabla de análisis de varianza ($p < 0.05$) y por tanto el Pareto de efectos, muestra que el factor % de nanofase utilizada (%NF) influye de forma estadísticamente significativa en la variable Tg obtenida usando la técnica DSC. La disminución de la Tg observada (-0.8°C) puede estar relacionada con el efecto plastificante de las nanofases empleadas una vez dispersadas adecuadamente en la matriz polimérica de PS.

Los diagramas de efectos principales y residuos se muestran a continuación:

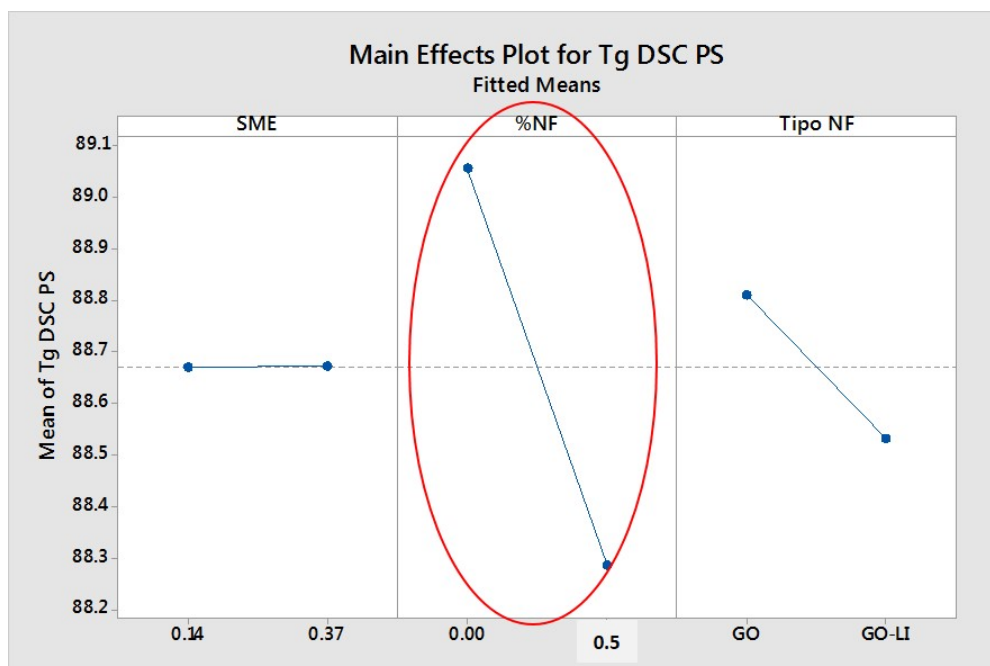


Figura 4.20. Gráficas de efectos principales para Tg por DSC en nanocomposites de PS.

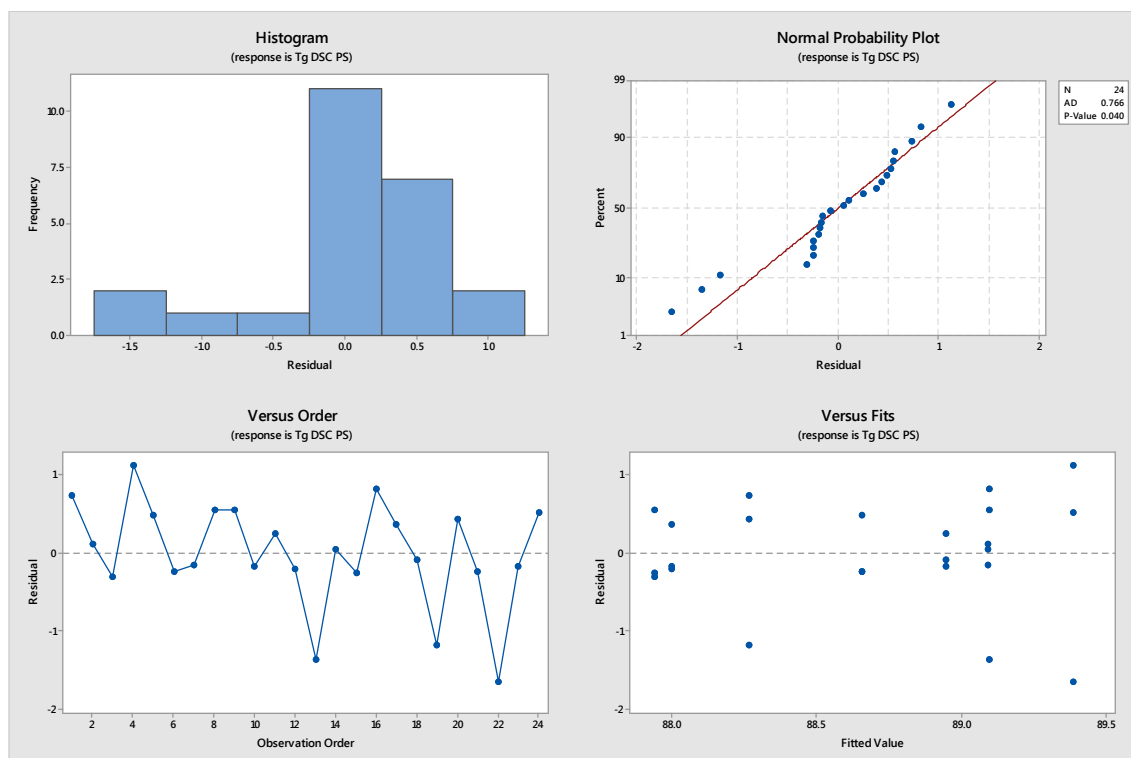


Figura 4.21. Gráficas de residuos del ANOVA para la variable Tg por DSC en nanocomposites de PS.

Factorial Regression: Td TGA (°C) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipo de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	63.2959	9.0423	65.85	0.000
Linear	3	60.8041	20.2680	147.59	0.000
SME	1	0.0009	0.0009	0.01	0.935
%NF	1	60.1983	60.1983	438.36	0.000
Tipo NF	1	0.6048	0.6048	4.40	0.052
2-Way Interactions	3	2.3429	0.7810	5.69	0.008
SME*%NF	1	1.5759	1.5759	11.48	0.004
SME*Tipo NF	1	0.1365	0.1365	0.99	0.334
%NF*Tipo NF	1	0.6305	0.6305	4.59	0.048
3-Way Interactions	1	0.1488	0.1488	1.08	0.313
SME*%NF*Tipo NF	1	0.1488	0.1488	1.08	0.313
Error	16	2.1972	0.1373		
Total	23	65.4931			

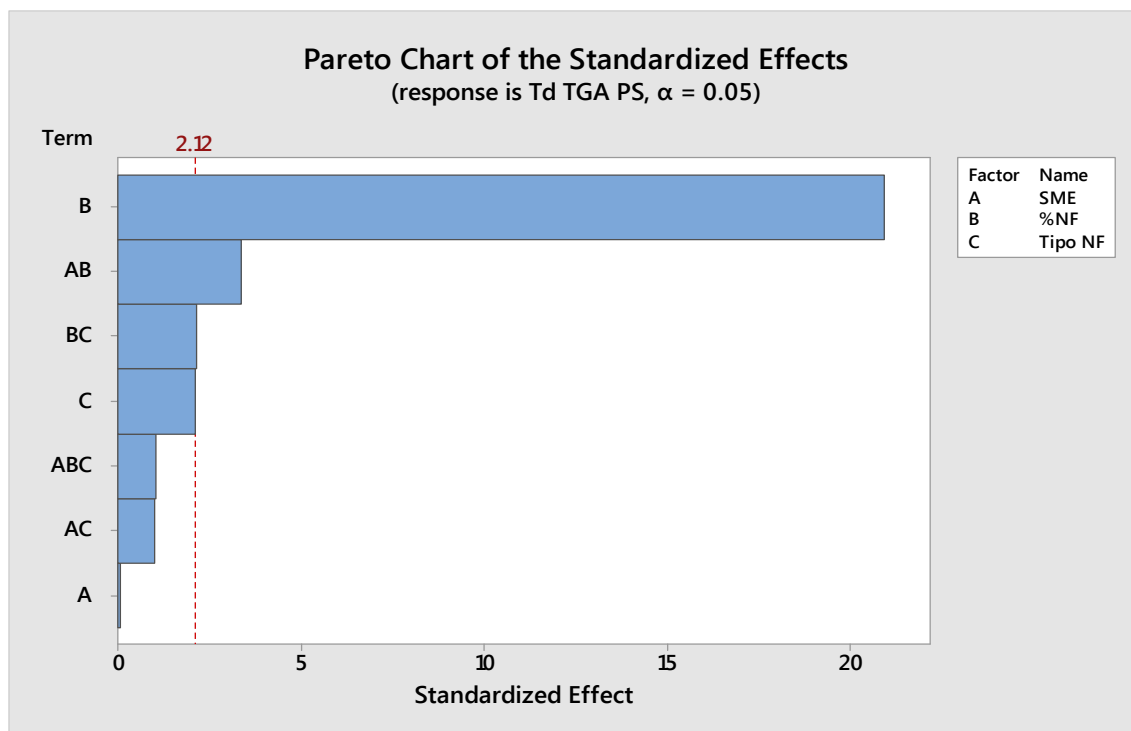


Figura 4.22. Pareto de efectos principales e interacciones para Td por TGA en nanocomposites de PS.

La tabla de análisis de varianza ($p < 0.05$) y por tanto el Pareto de efectos muestra que el factor % de nanofase utilizada (%NF) y las interacciones SME*%NF y %NF*Tipo NF influyen de forma estadísticamente significativa en la variable Td obtenida usando la técnica TGA. Cuando aparecen como significativos factores individuales e interacciones que

contienen a dichos factores individuales significativos solo se considera como significativa la interacción ya que el hecho de que este forme parte de una interacción indica que no se deben de considerar aisladamente.

Estas variaciones de la estabilidad térmica intrínseca pueden ser debidas a cambios en la capacidad de captación por la nanofase (de elevada área superficial) de los radicales libres que se generan en el proceso de degradación del PS [233] y al “efecto barrera” a los gases producidos en la degradación del material al variar la tortuosidad del camino de salida de los mismos, consecuencia en ambos casos de las variaciones en la dispersión y distribución de la nanofase, conseguida al modificar el valor de la SME o variar el tipo de NF y el % de NF utilizada [101, 225].

Los diagramas de efectos principales, interacciones y residuos se muestran a continuación.

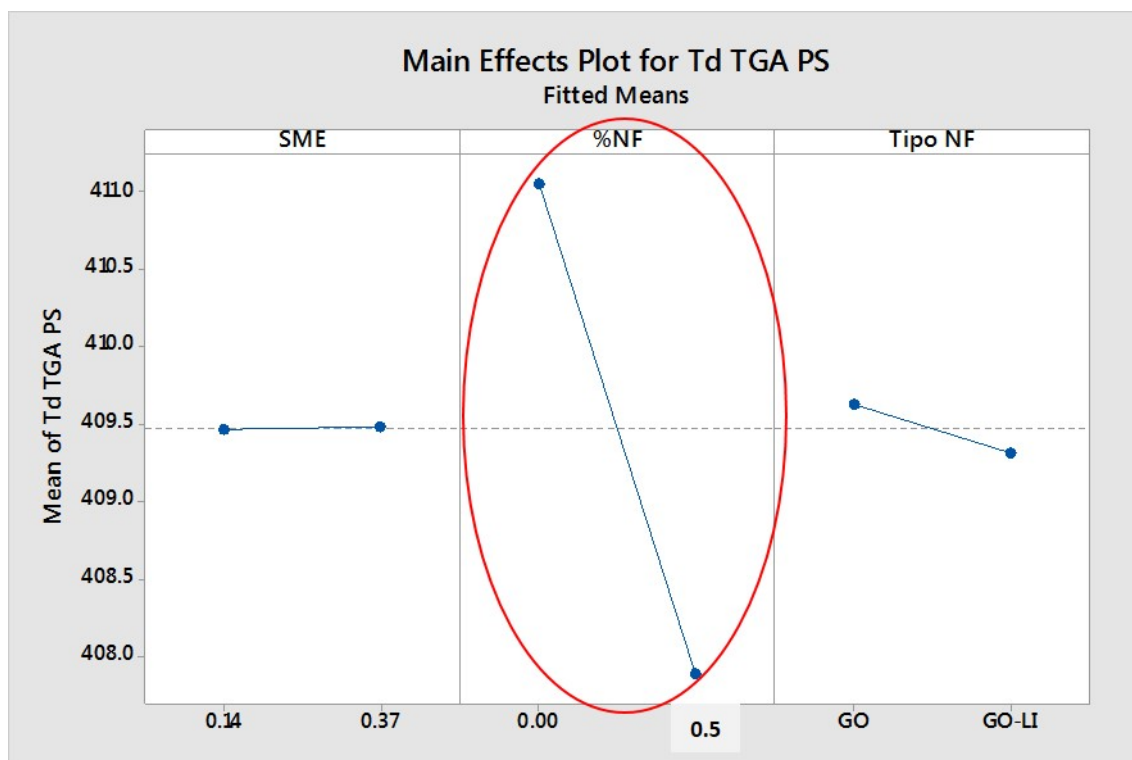


Figura 4.23. Gráficas de efectos principales para Td por TGA en nanocomposites de PS.

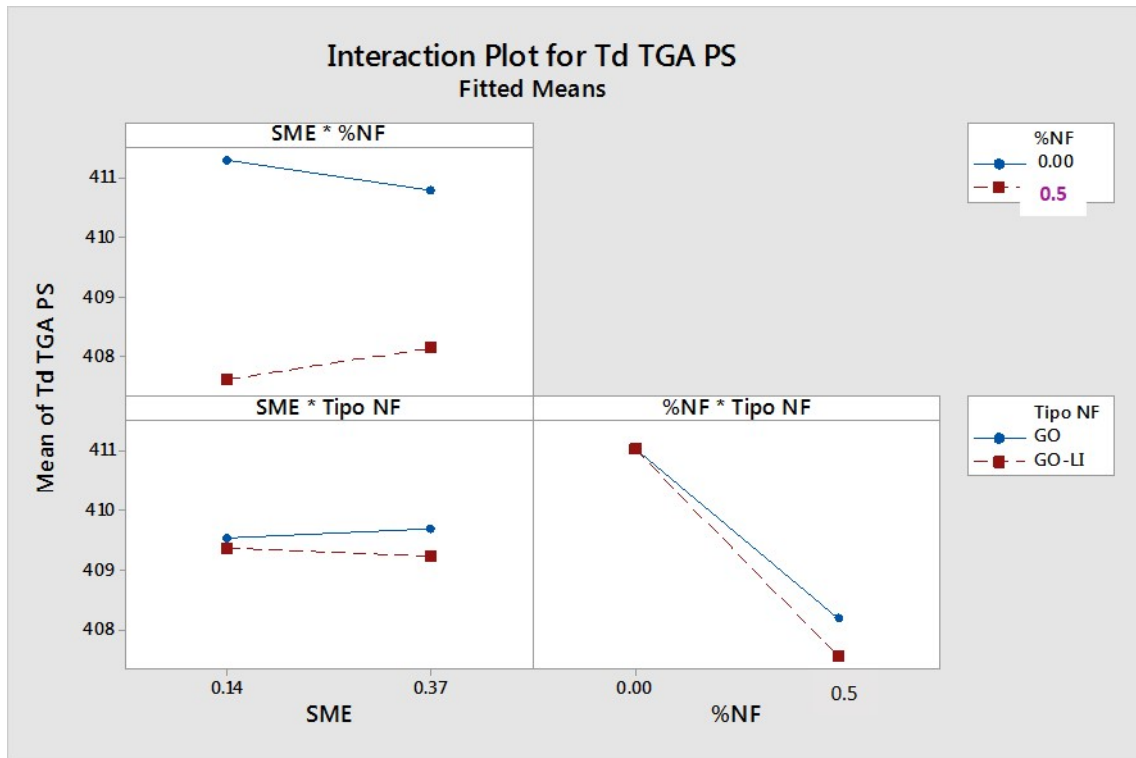


Figura 4.24. Gráficas de interacciones para Td por TGA en nanocomposites de PS.

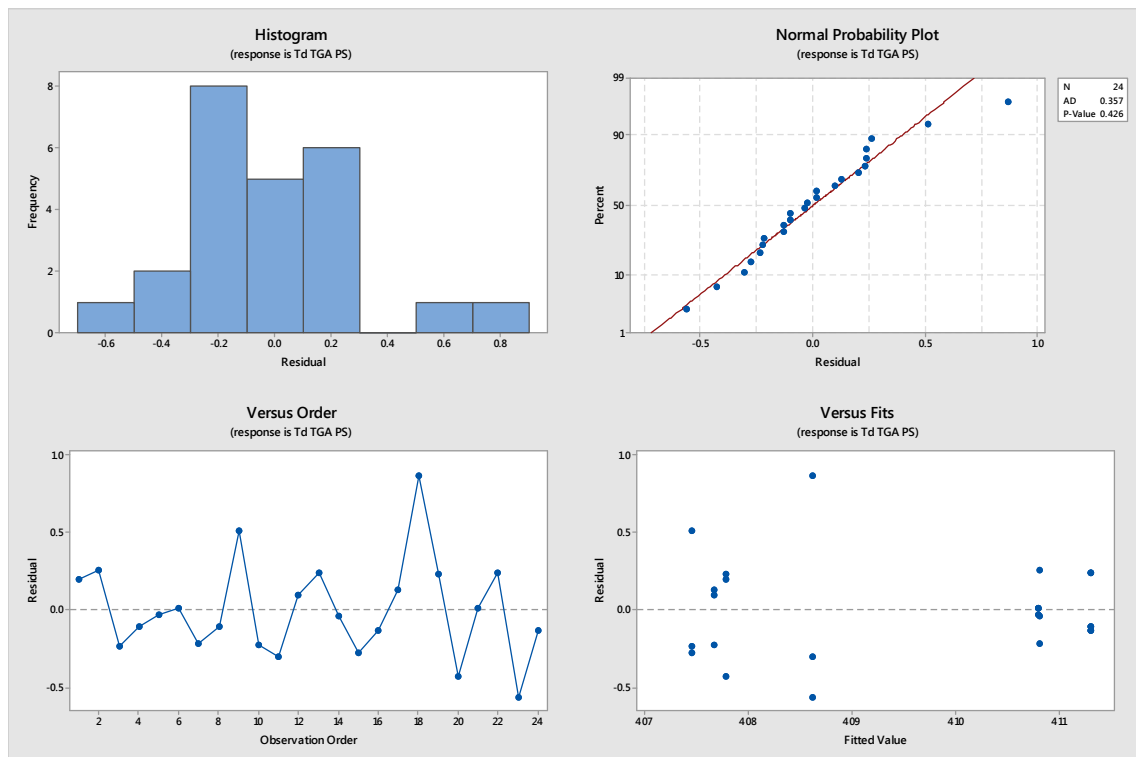


Figura 4.25. Gráficas de residuos del ANOVA para la variable Td por TGA en nanocomposites de PS.

4.6.1.2. Efecto de las variables de proceso en las propiedades dinamo-mecánicas

Factorial Regression: E' (MPa) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	691323	98760	4.13	0.009
Linear	3	459952	153317	6.41	0.005
SME	1	14357	14357	0.60	0.450
%NF	1	337725	337725	14.12	0.002
Tipo NF	1	107870	107870	4.51	0.050
2-Way Interactions	3	209470	69823	2.92	0.066
SME*%NF	1	5859	5859	0.24	0.627
SME*Tipo NF	1	40755	40755	1.70	0.210
%NF*Tipo NF	1	162855	162855	6.81	0.019
3-Way Interactions	1	21901	21901	0.92	0.353
SME*%NF*Tipo NF	1	21901	21901	0.92	0.353
Error	16	382671	23917		
Total	23	1073994			

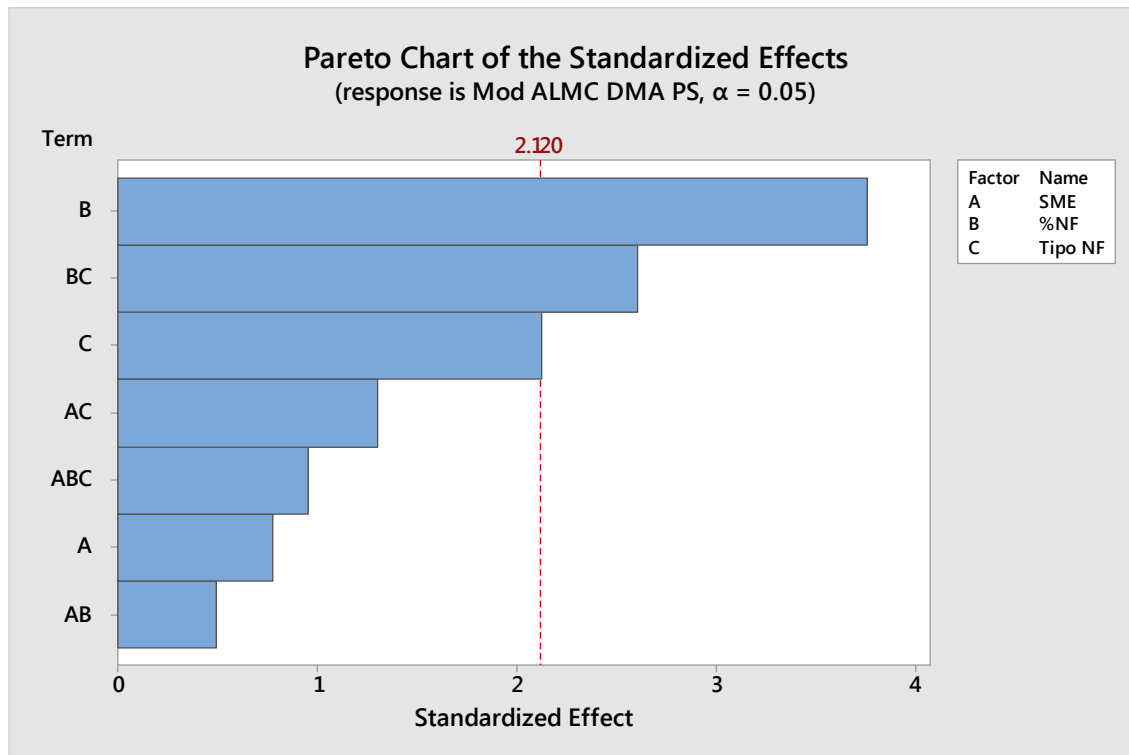


Figura 4.26. Pareto de efectos principales e interacciones para E' por DMA en nanocomposites de PS.

La tabla de análisis de varianza ($p < 0.05$) y por tanto el Pareto de efectos muestra que el factor % de nanofase utilizada (%NF), el factor tipo de nanofase (Tipo NF) y la interacción %NF*Tipo NF influyen de forma estadísticamente significativa en la variable Módulo de almacenamiento E' obtenida usando la técnica DMA.

Como en el caso anterior, cuando aparecen como significativos factores individuales e interacciones que contienen a dichos factores individuales significativos solo se considera como significativa la interacción ya que el hecho de que éste forme parte de una interacción indica que no se debe de considerar aisladamente.

La interacción significativa muestra que el aumento resultante en el módulo de almacenamiento ($\cong 400$ MPa) es mayor cuando la concentración NF es al 0.5% y ésta es el GO-LI, indicando que el líquido iónico favorece la dispersión del GO en la matriz de PS.

Los diagramas de efectos principales, interacciones y residuos se muestran a continuación.

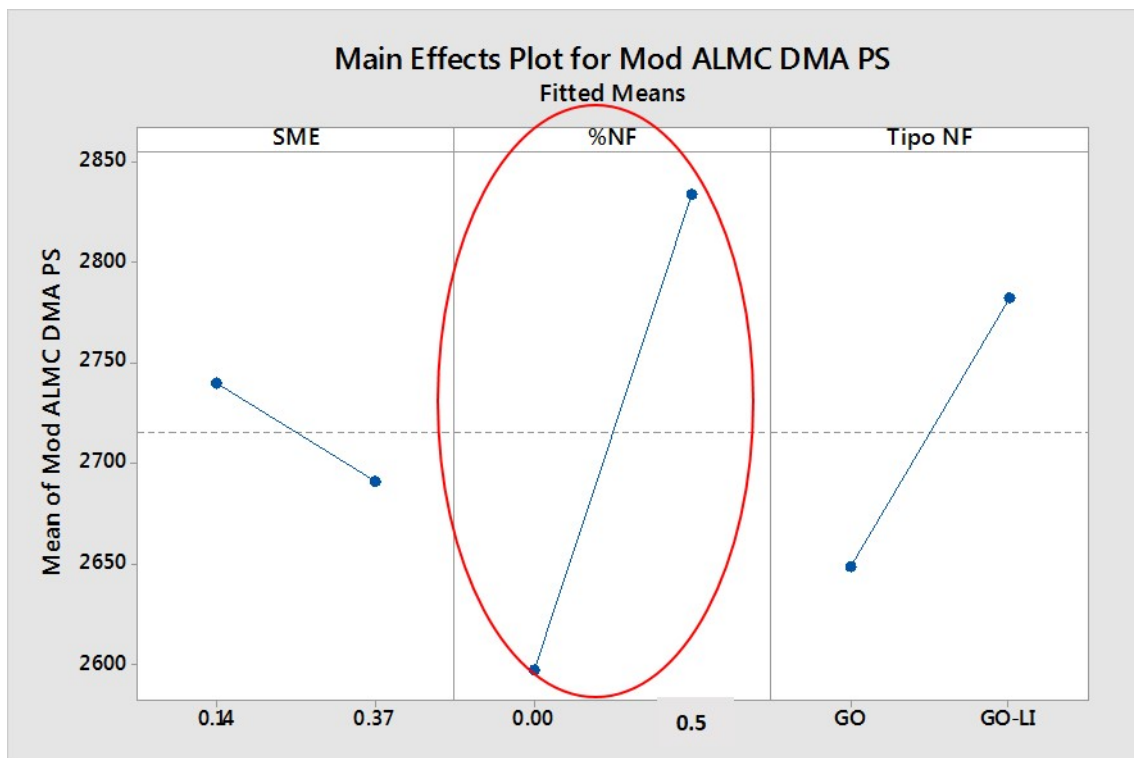


Figura 4.27. Gráficas de efectos principales para E' por DMA en nanocomposites de PS.

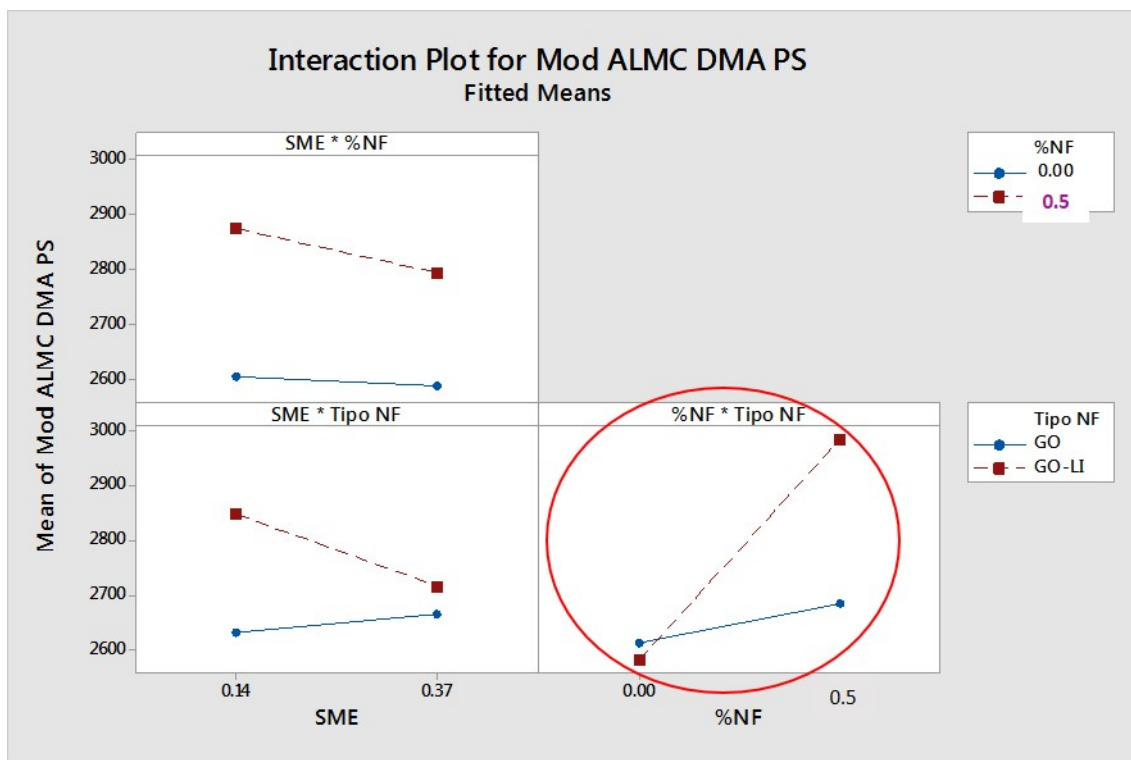


Figura 4.28. Gráficas de interacciones para E' por DMA en nanocomposites de PS.

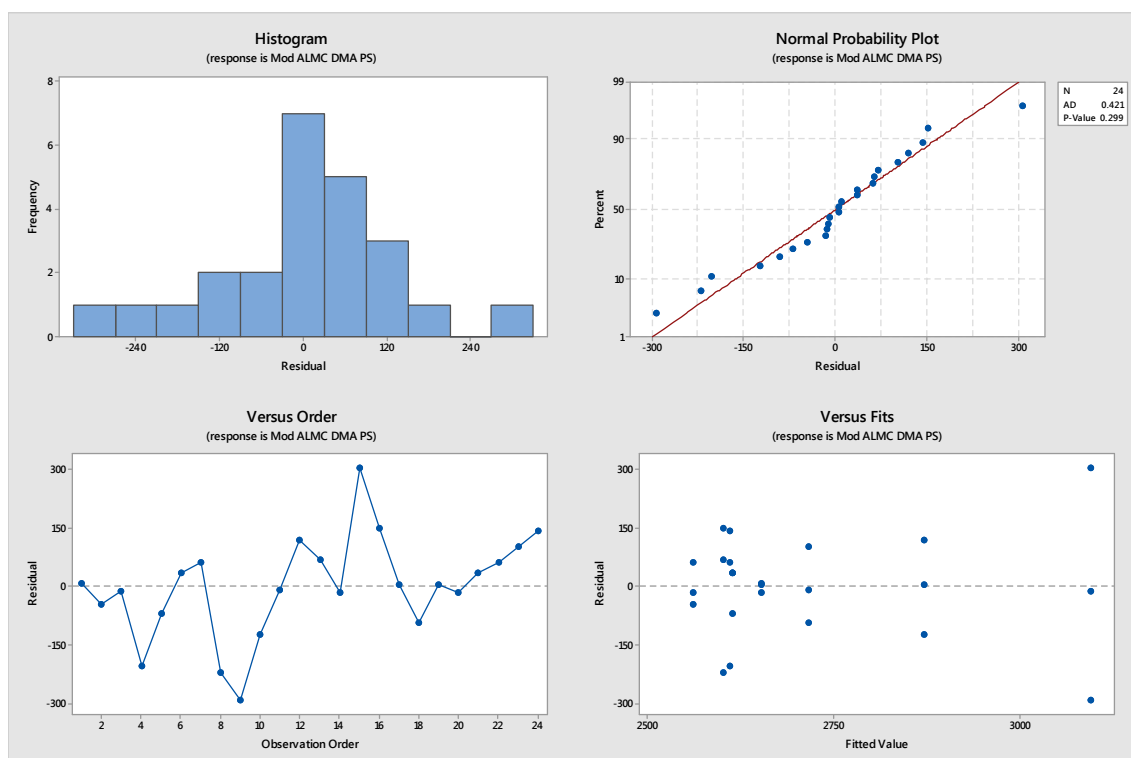


Figura 4.29. Gráficas de residuos del ANOVA para la variable E' en nanocomposites de PS.

Factorial Regression: E'' (MPa) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	12436.9	1776.7	4.58	0.006
Linear	3	7421.9	2474.0	6.37	0.005
SME	1	1060.0	1060.0	2.73	0.118
%NF	1	5186.7	5186.7	13.36	0.002
Tipo NF	1	1175.2	1175.2	3.03	0.101
2-Way Interactions	3	4890.1	1630.0	4.20	0.023
SME*%NF	1	508.8	508.8	1.31	0.269
SME*Tipo NF	1	437.4	437.4	1.13	0.304
%NF*Tipo NF	1	3943.9	3943.9	10.16	0.006
3-Way Interactions	1	124.9	124.9	0.32	0.578
SME*%NF*Tipo NF	1	124.9	124.9	0.32	0.578
Error	16	6209.6	388.1		
Total	23	18646.5			

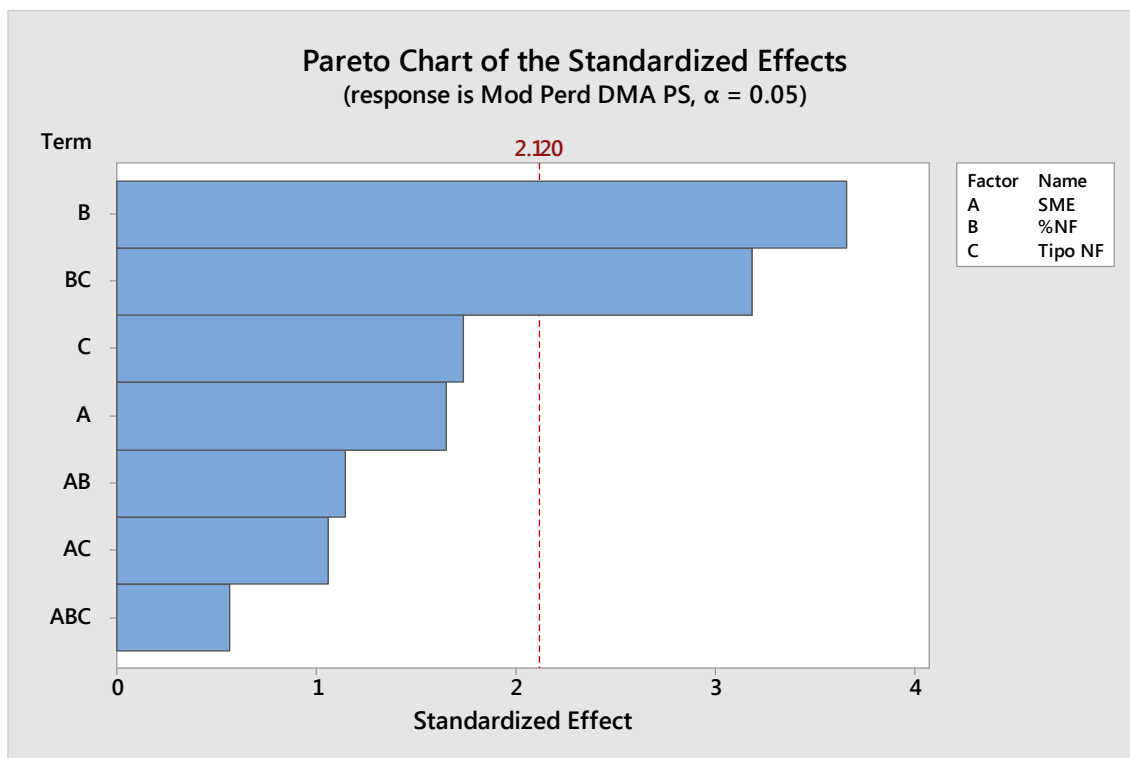


Figura 4.30. Pareto de efectos principales e interacciones para E'' por DMA en nanocomposites de PS.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, para el módulo de pérdidas E'' en los nanocomposites de PS son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) el factor % de nanofase (% NF) y la interacción %NF*Tipo de NF. Como en casos anteriores, cuando aparecen como

significativos factores individuales e interacciones que contienen a dichos factores individuales significativos solo se considera como significativa la interacción ya que el hecho de que éste forme parte de una interacción indica que no se debe de considerar aisladamente.

Como en el caso anterior, la interacción significativa muestra que el aumento resultante en el módulo de pérdidas ($\cong 50$ MPa) es mayor cuando la concentración de la nanofase es del 0.5% y ésta es el GO-LI, indicando que el líquido iónico también influye aumentando el carácter viscoso del nanocomposite de PS.

Los diagramas de efectos principales, interacciones y residuos se muestran a continuación

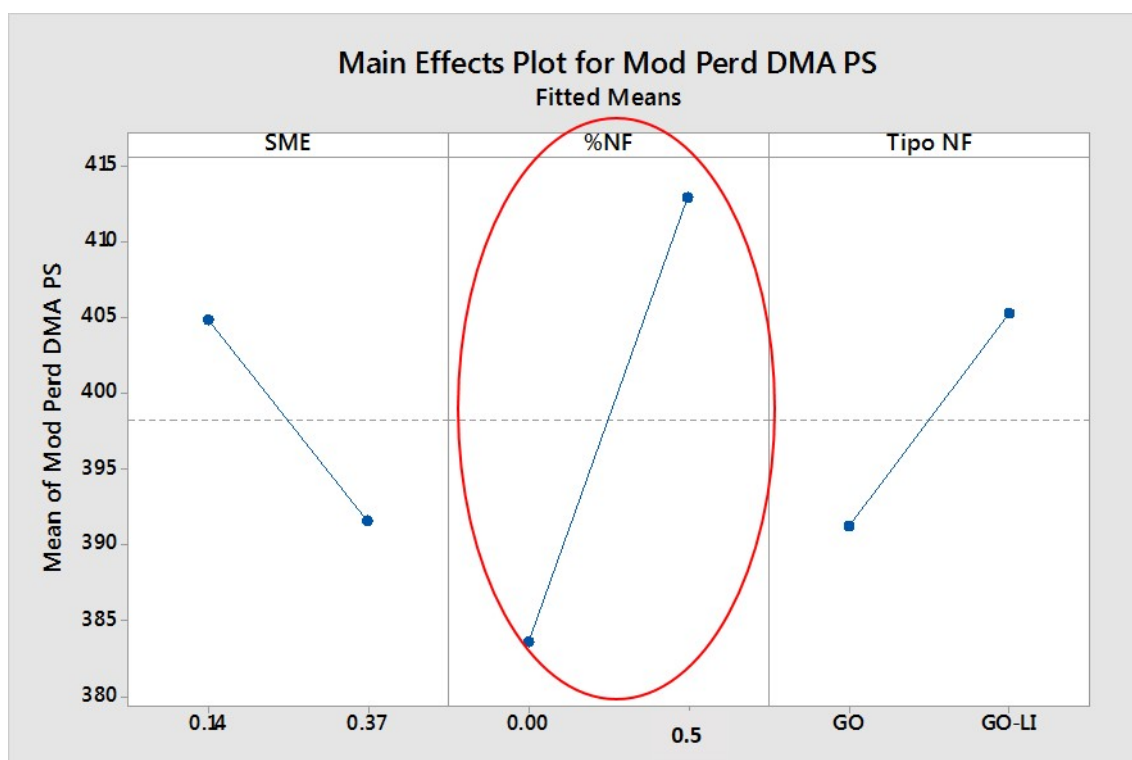


Figura 4.31. Gráficas de efectos principales para E'' por DMA en nanocomposites de PS.

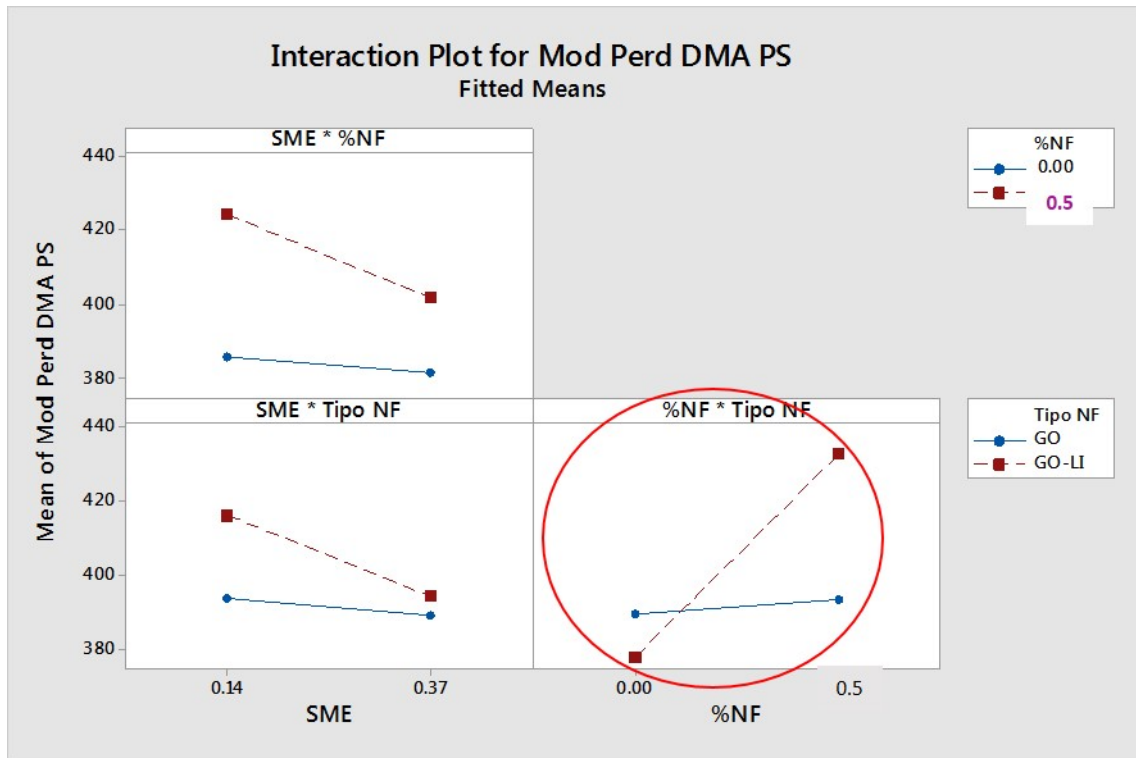


Figura 4.32. Gráficas de interacciones para E'' por DMA en nanocomposites de PS.

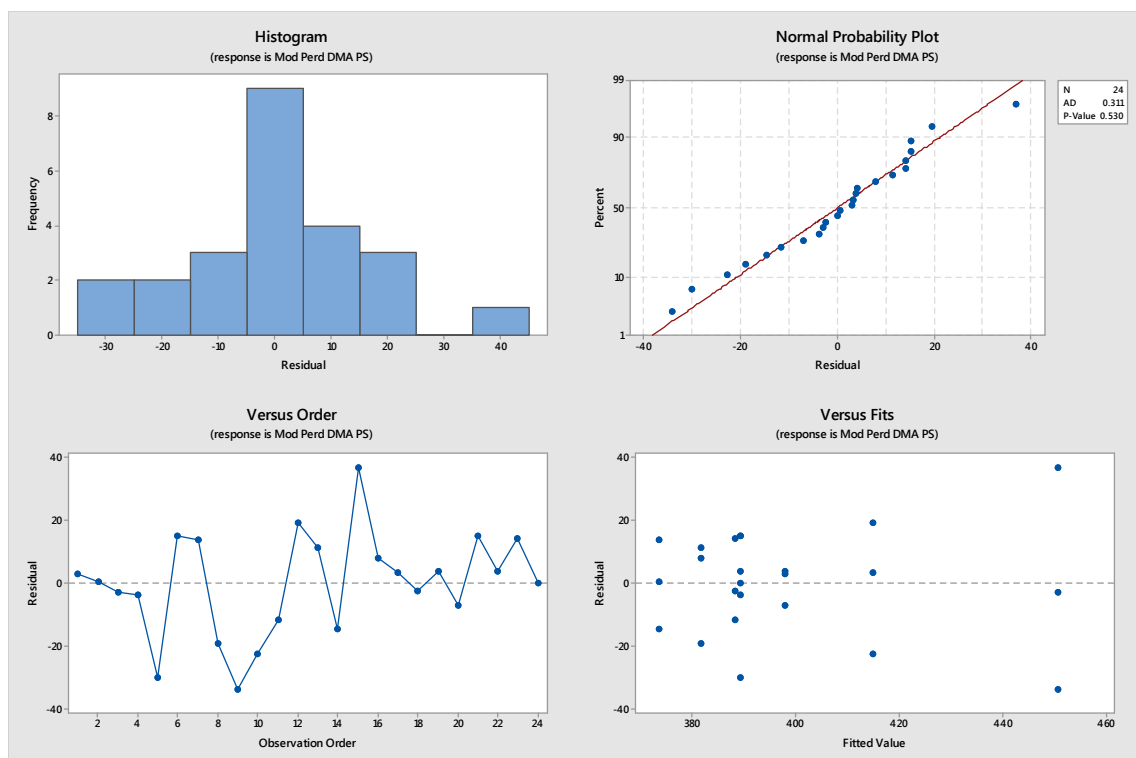


Figura 4.33. Gráficas de residuos del ANOVA para la variable E'' en nanocomposites de PS.

Factorial Regression: Tg a partir de E'' versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	0.138080	0.019726	3.59	0.016
Linear	3	0.112299	0.037433	6.82	0.004
SME	1	0.011310	0.011310	2.06	0.171
%NF	1	0.095130	0.095130	17.32	0.001
Tipo NF	1	0.005859	0.005859	1.07	0.317
2-Way Interactions	3	0.018673	0.006224	1.13	0.365
SME*%NF	1	0.011310	0.011310	2.06	0.171
SME*Tipo NF	1	0.000187	0.000187	0.03	0.856
%NF*Tipo NF	1	0.007176	0.007176	1.31	0.270
3-Way Interactions	1	0.007107	0.007107	1.29	0.272
SME*%NF*Tipo NF	1	0.007107	0.007107	1.29	0.272
Error	16	0.087875	0.005492		
Total	23	0.225955			

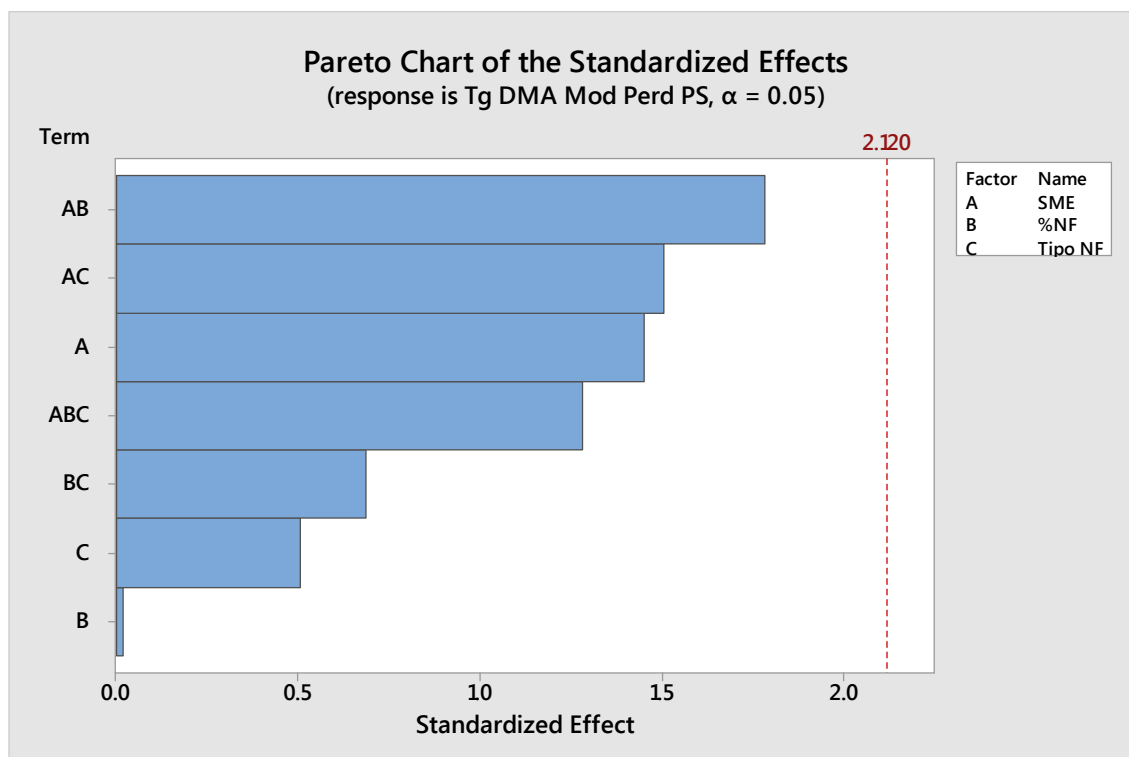


Figura 4.34. Pareto de efectos principales e interacciones para Tg a partir de E'' por DMA en nanocomposites de PS

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones

son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para la temperatura de transición vítrea T_g del PS calculada a partir del módulo de pérdidas E'' (ASTM D 4065-200).

Factorial Regression: $\tan \delta$ versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.14, 0.37
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	0.138080	0.019726	3.59	0.016
Linear	3	0.112299	0.037433	6.82	0.004
SME	1	0.011310	0.011310	2.06	0.171
%NF	1	0.095130	0.095130	17.32	0.001
Tipo NF	1	0.005859	0.005859	1.07	0.317
2-Way Interactions	3	0.018673	0.006224	1.13	0.365
SME*%NF	1	0.011310	0.011310	2.06	0.171
SME*Tipo NF	1	0.000187	0.000187	0.03	0.856
%NF*Tipo NF	1	0.007176	0.007176	1.31	0.270
3-Way Interactions	1	0.007107	0.007107	1.29	0.272
SME*%NF*Tipo NF	1	0.007107	0.007107	1.29	0.272
Error	16	0.087875	0.005492		
Total	23	0.225955			

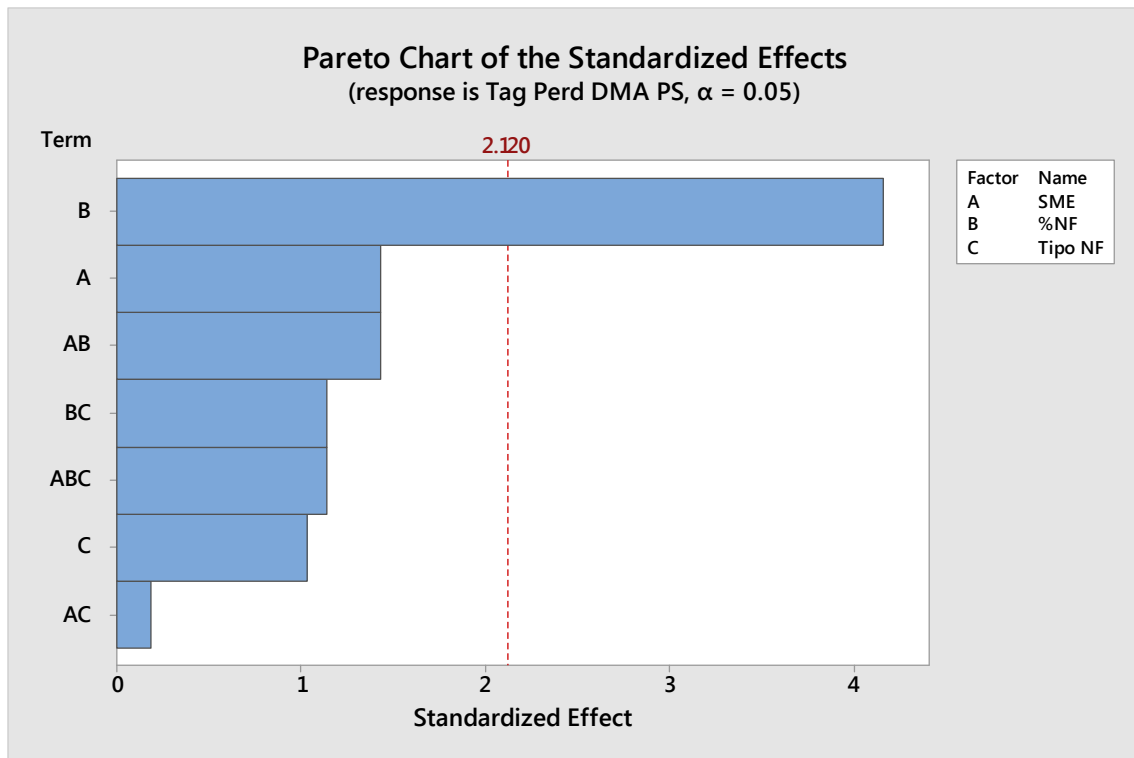


Figura 4.35. Pareto de efectos principales de los diferentes factores para la variable Tag de pérdidas por DMA en nanocomposites de PS

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, el factor % de nanofase (% NF) es estadísticamente significativo ($p < 0.05$) para la tangente de pérdidas del PS obtenida a partir de la técnica DMA.

La disminución del factor de pérdidas está en línea con los aumentos en los módulos E' y E'' indicadas anteriormente.

Los diagramas de efectos principales y residuos se muestran a continuación.

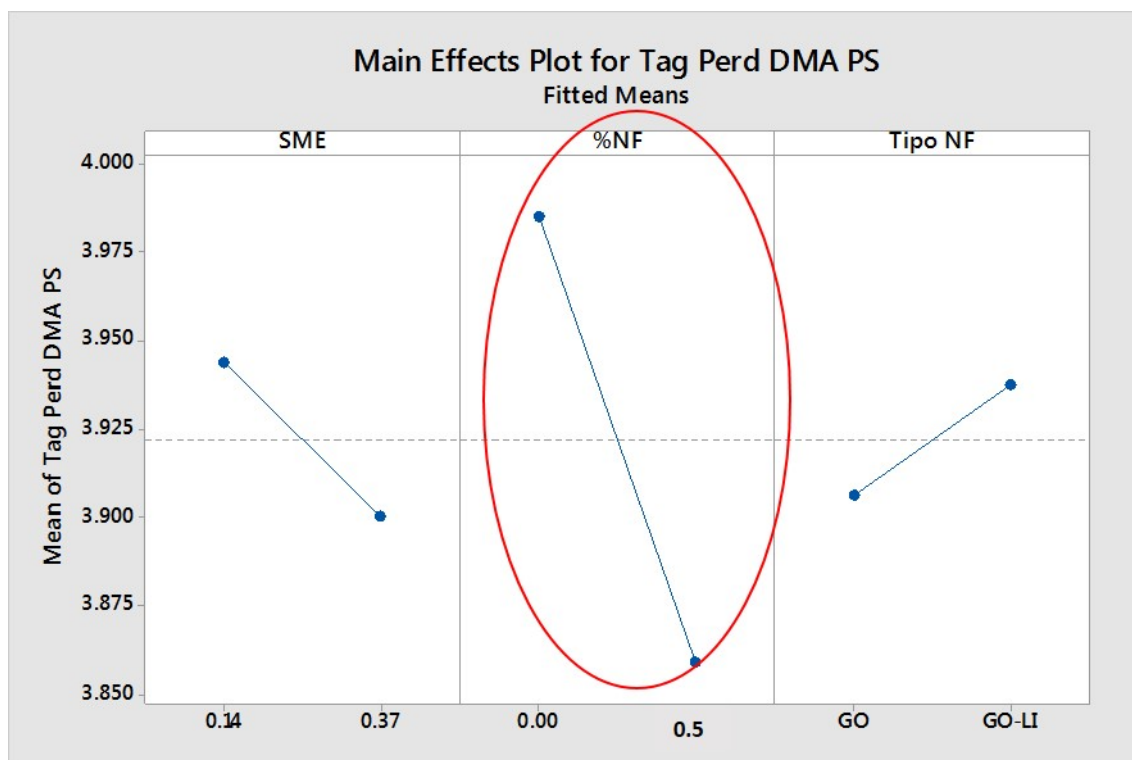


Figura 4.36. Gráficas de efectos principales de los diferentes factores para $Tan \delta$ en nanocomposites de PS.

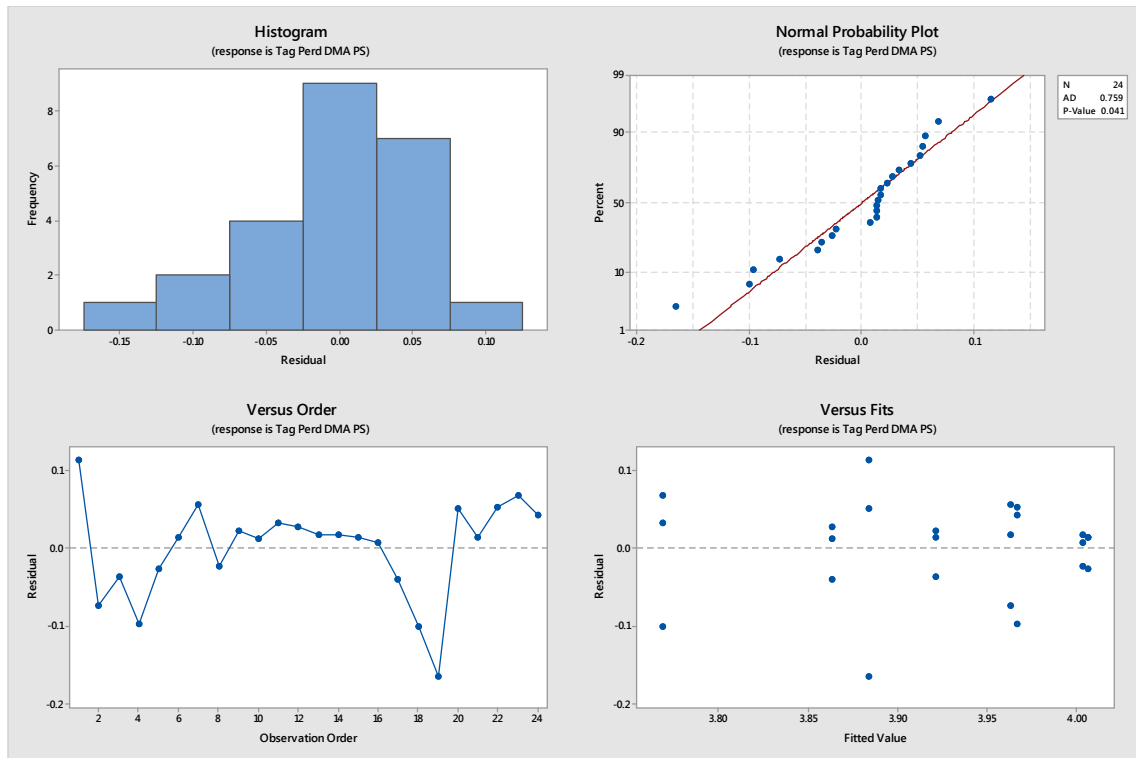


Figura 4.37. Gráficas de residuos del ANOVA para la variable $Tan \delta$ en nanocomposites de PS.

4.6.2. Muestras extruidas de PMMA

4.6.2.1. Efecto de las variables de proceso en las propiedades térmicas

Factorial Regression: Tg DSC (°C) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	3.1321	0.4474	0.50	0.824
Linear	3	1.8940	0.6313	0.70	0.566
SME	1	0.5922	0.5922	0.66	0.430
%NF	1	0.5133	0.5133	0.57	0.462
Tipo NF	1	0.7884	0.7884	0.87	0.364
2-Way Interactions	3	1.0419	0.3473	0.38	0.766
SME*%NF	1	0.2926	0.2926	0.32	0.577
SME*Tipo NF	1	0.2301	0.2301	0.25	0.621
%NF*Tipo NF	1	0.5192	0.5192	0.57	0.459
3-Way Interactions	1	0.1962	0.1962	0.22	0.647
SME*%NF*Tipo NF	1	0.1962	0.1962	0.22	0.647
Error	16	14.4508	0.9032		
Total	23	17.5829			

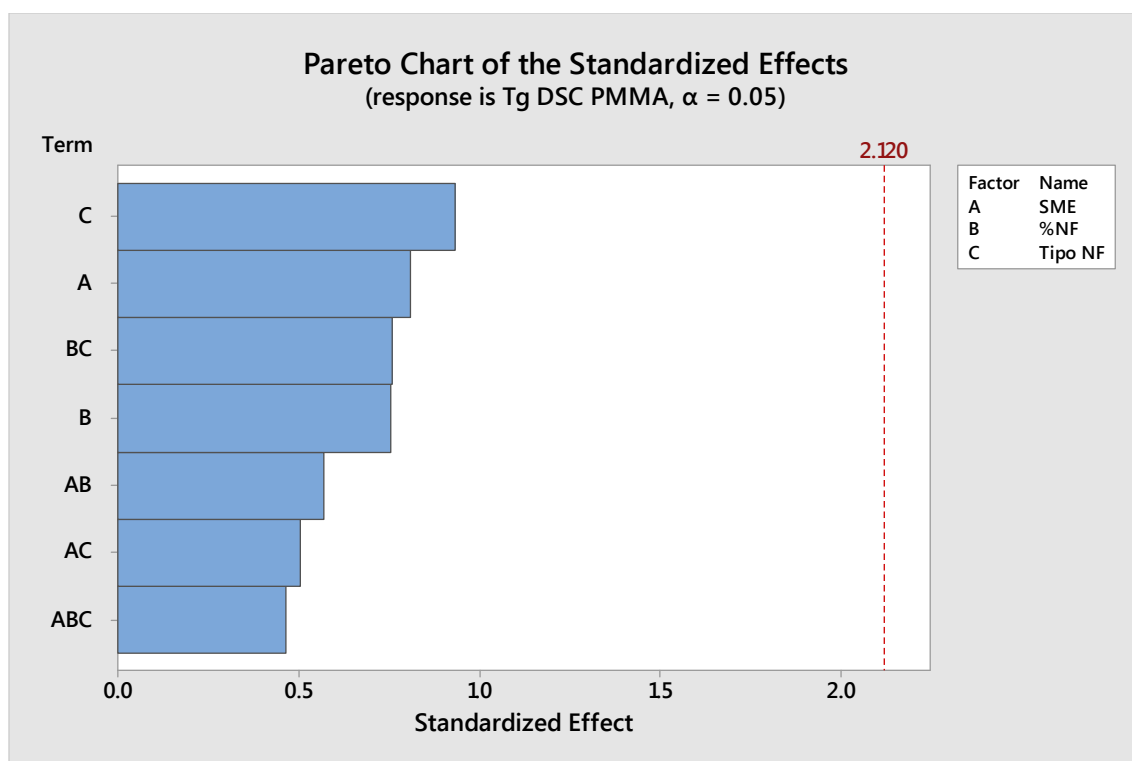


Figura 4.38. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para Tg por DSC en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para la temperatura de transición vítrea Tg del PMMA obtenida mediante la técnica de DSC.

Factorial Regression: Td TGA (°C) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	1.06726	0.152466	0.48	0.838
Linear	3	0.75395	0.251315	0.79	0.519
SME	1	0.13650	0.136504	0.43	0.523
%NF	1	0.60484	0.604837	1.89	0.188
Tipo NF	1	0.01260	0.012604	0.04	0.845
2-Way Interactions	3	0.31321	0.104404	0.33	0.806
SME*%NF	1	0.01550	0.015504	0.05	0.829
SME*Tipo NF	1	0.29260	0.292604	0.91	0.353
%NF*Tipo NF	1	0.00510	0.005104	0.02	0.901
3-Way Interactions	1	0.00010	0.000104	0.00	0.986
SME*%NF*Tipo NF	1	0.00010	0.000104	0.00	0.986
Error	16	5.12053	0.320033		
Total	23	6.18780			

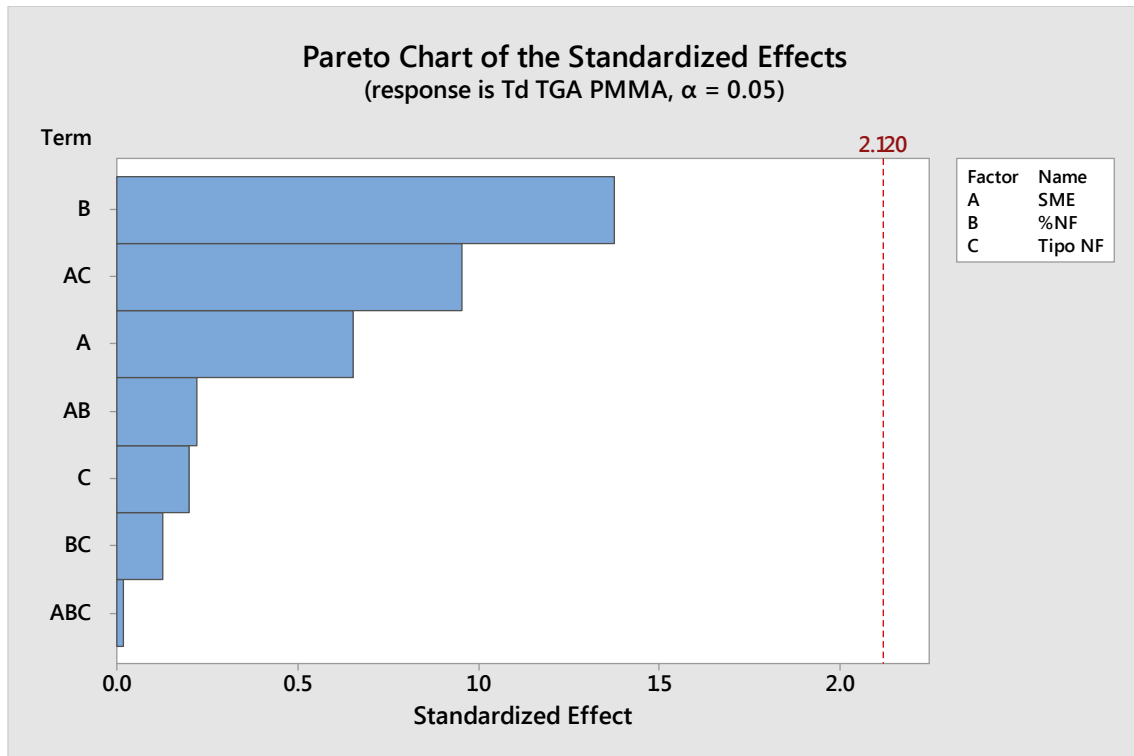


Figura 4.39. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para Td por TGA en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para la temperatura de degradación Td del PMMA obtenida mediante la técnica de TGA.

4.6.2.2. Efecto de las variables de proceso en las propiedades dinamo-mecánicas

Factorial Regression: E' (MPa) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	443089	63298	2.38	0.072
Linear	3	283535	94512	3.55	0.038
SME	1	158275	158275	5.95	0.027
%NF	1	33376	33376	1.25	0.279
Tipo NF	1	91884	91884	3.45	0.082
2-Way Interactions	3	126475	42158	1.58	0.232
SME*%NF	1	98945	98945	3.72	0.072
SME*Tipo NF	1	260	260	0.01	0.922
%NF*Tipo NF	1	27270	27270	1.02	0.327
3-Way Interactions	1	33078	33078	1.24	0.281
SME*%NF*Tipo NF	1	33078	33078	1.24	0.281
Error	16	425919	26620		
Total	23	869008			

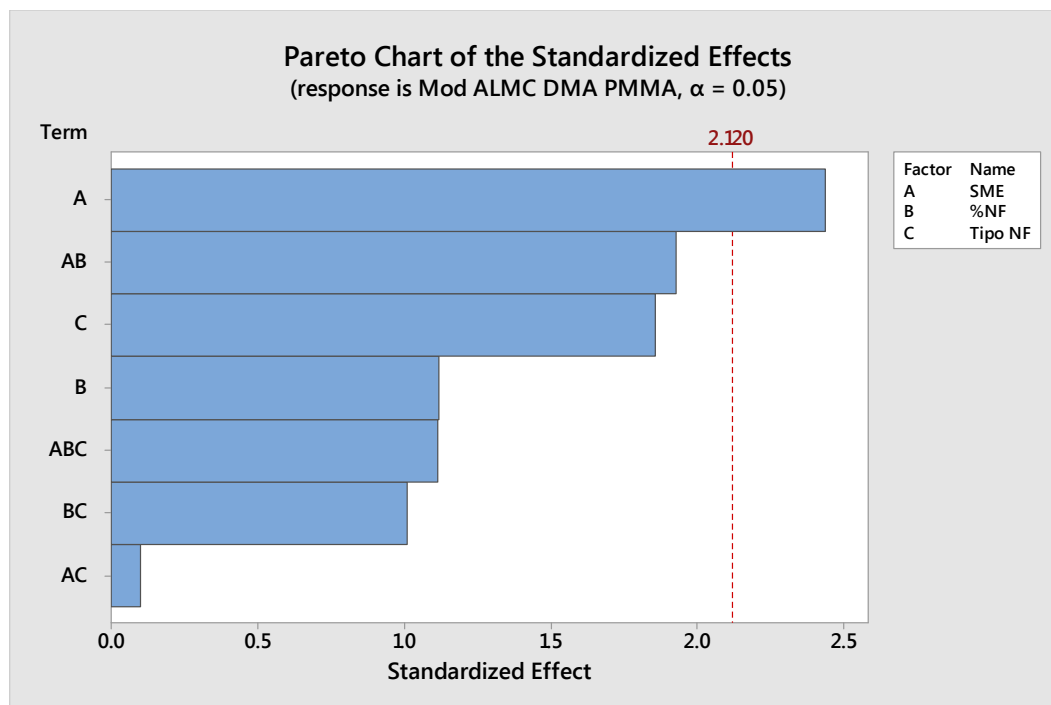


Figura 4.40. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para E' en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, el factor energía mecánica específica (SME) es estadísticamente significativo ($p < 0.05$) para el módulo de almacenamiento (E') del PMMA.

La disminución del módulo observada de unos 150 MPa podría estar relacionada con una pérdida incipiente de peso molecular debido al elevado nivel de energía mecánica específica (SME de 0.5 KWh/kg) utilizada en el experimento.

A continuación se muestran los gráficos de efectos principales y residuos.

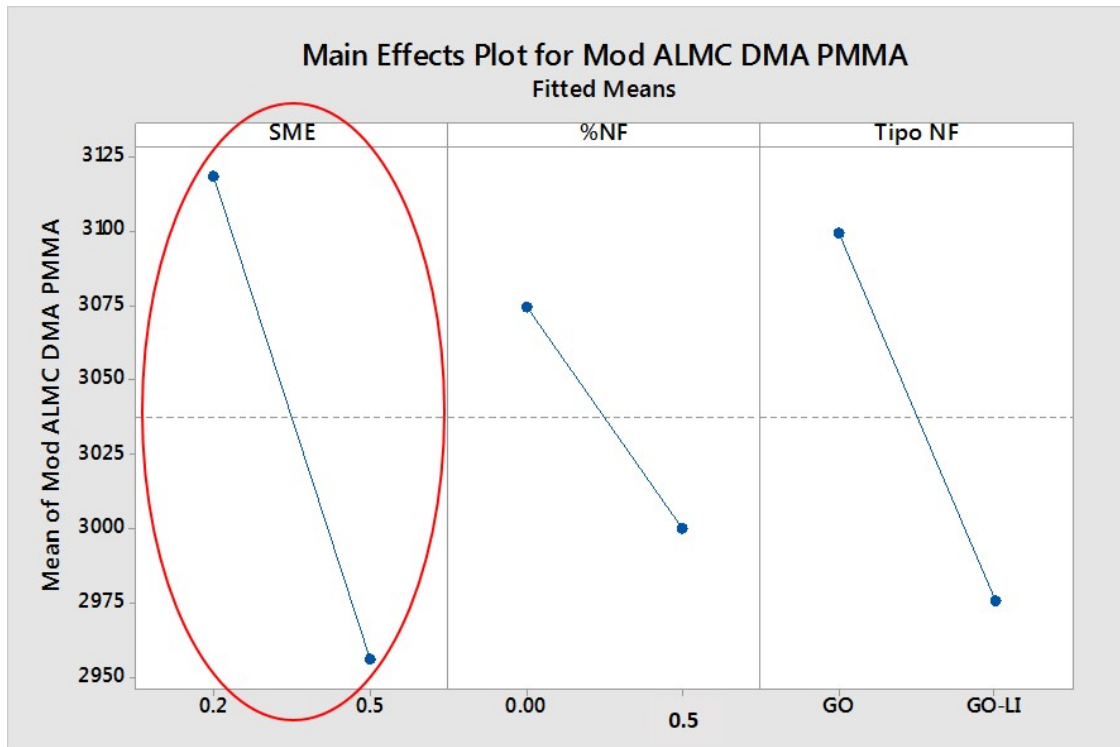


Figura 4.41. Gráficas de efectos principales para E' en nanocomposites de PMMA.

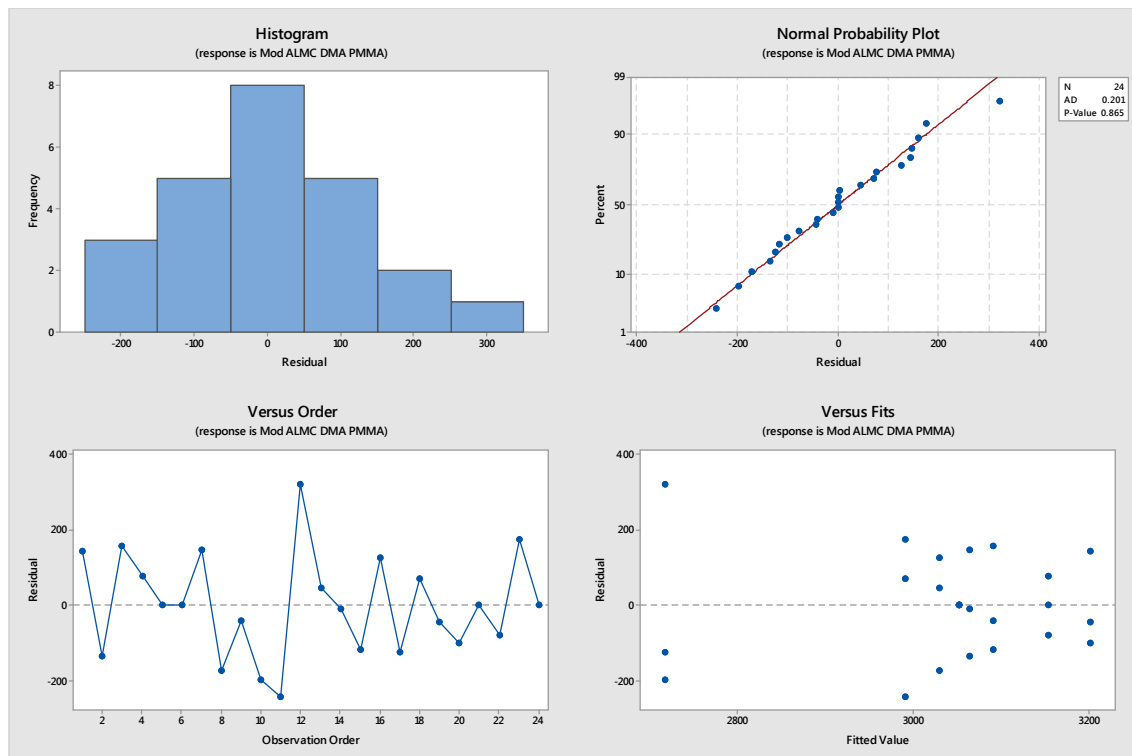


Figura 4.42. Gráficas de residuos del ANOVA para E' en nanocomposites de PMMA

Factorial Regression: E'' (MPa) versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	503.98	71.997	0.41	0.882
Linear	3	312.33	104.110	0.59	0.629
SME	1	241.94	241.935	1.38	0.258
%NF	1	21.66	21.660	0.12	0.730
Tipo NF	1	48.74	48.735	0.28	0.606
2-Way Interactions	3	92.42	30.808	0.18	0.911
SME*%NF	1	46.48	46.482	0.26	0.614
SME*Tipo NF	1	41.61	41.607	0.24	0.633
%NF*Tipo NF	1	4.33	4.335	0.02	0.877
3-Way Interactions	1	99.23	99.227	0.56	0.463
SME*%NF*Tipo NF	1	99.23	99.227	0.56	0.463
Error	16	2810.44	175.652		
Total	23	3314.42			

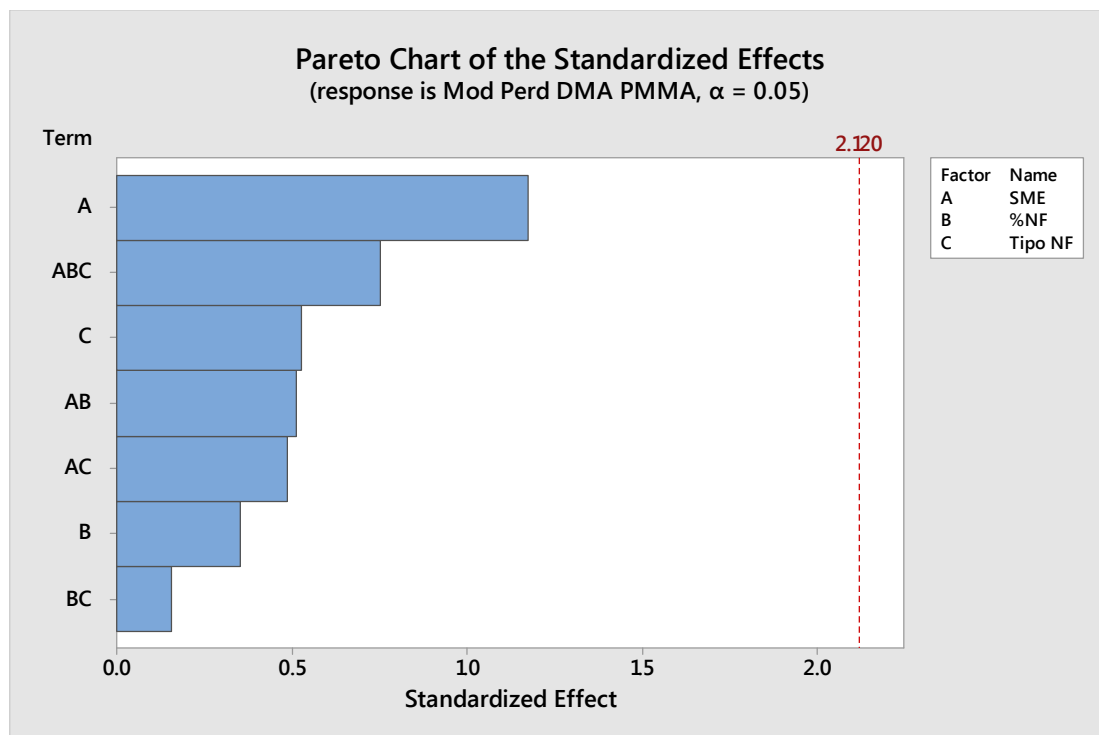


Figura 4.43. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para E” en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para el módulo de pérdidas (E”) del PMMA.

Factorial Regression: Tg (°C) a partir del módulo de pérdidas versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipos de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	3.5987	0.51410	0.74	0.645
Linear	3	2.1474	0.71579	1.03	0.408
SME	1	0.0888	0.08882	0.13	0.726
%NF	1	1.9837	1.98375	2.84	0.111
Tipo NF	1	0.0748	0.07482	0.11	0.748
2-Way Interactions	3	0.9865	0.32884	0.47	0.707
SME*%NF	1	0.8214	0.82140	1.18	0.294
SME*Tipo NF	1	0.1411	0.14107	0.20	0.659
%NF*Tipo NF	1	0.0241	0.02407	0.03	0.855
3-Way Interactions	1	0.4648	0.46482	0.67	0.427
SME*%NF*Tipo NF	1	0.4648	0.46482	0.67	0.427
Error	16	11.1710	0.69819		
Total	23	14.7697			

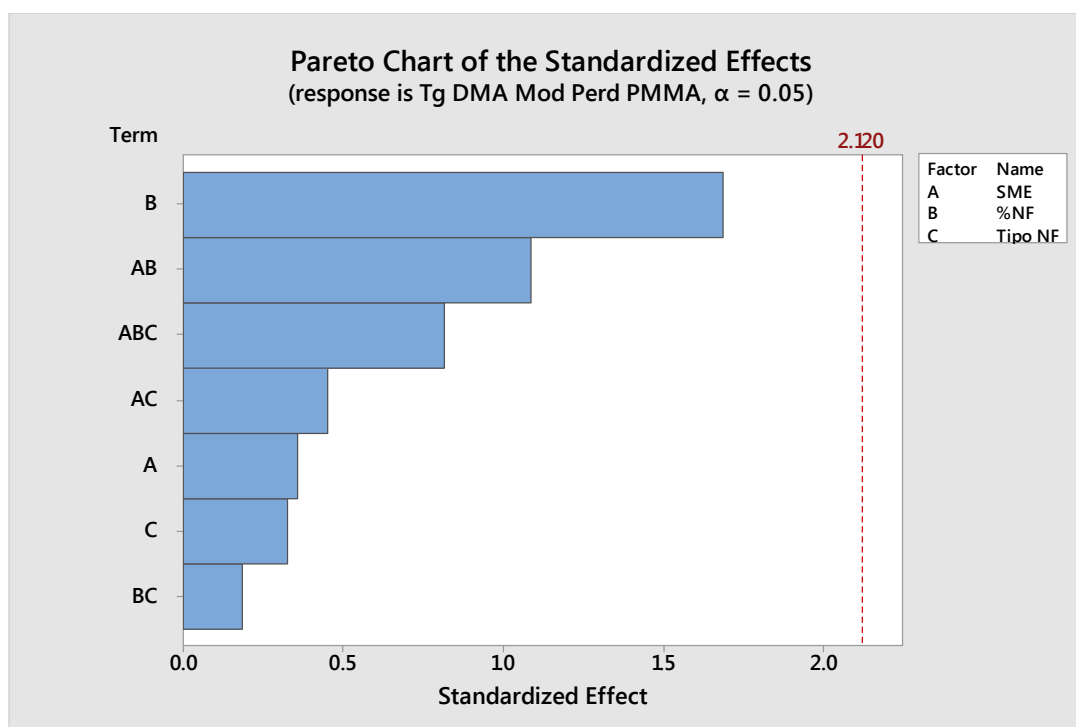


Figura 4.44. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para la Tg obtenida a partir de E'' en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para la temperatura de transición vítrea Tg del PMMA obtenida a partir del módulo de pérdidas (E'') según norma ASTM D 4065-200.

Factorial Regression: Tan δ versus SME, % Nanofase y Tipo de Nanofase (GO, GO-LI)

Factor Information		
Factor	Levels	Values
SME	2	0.2, 0.5
% Nanofase	2	P (0%), M (0.5%)
Tipo de Nanofase	2	G (GO), I (GO-LI)
3 réplicas		

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	0.002949	0.000421	0.43	0.870
Linear	3	0.002054	0.000685	0.70	0.568
SME	1	0.001305	0.001305	1.33	0.266
%NF	1	0.000012	0.000012	0.01	0.913
Tipo NF	1	0.000737	0.000737	0.75	0.399
2-Way Interactions	3	0.000768	0.000256	0.26	0.853
SME*%NF	1	0.000002	0.000002	0.00	0.964
SME*Tipo NF	1	0.000051	0.000051	0.05	0.823
%NF*Tipo NF	1	0.000715	0.000715	0.73	0.406
3-Way Interactions	1	0.000126	0.000126	0.13	0.725
SME*%NF*Tipo NF	1	0.000126	0.000126	0.13	0.725
Error	16	0.015731	0.000983		
Total	23	0.018680			

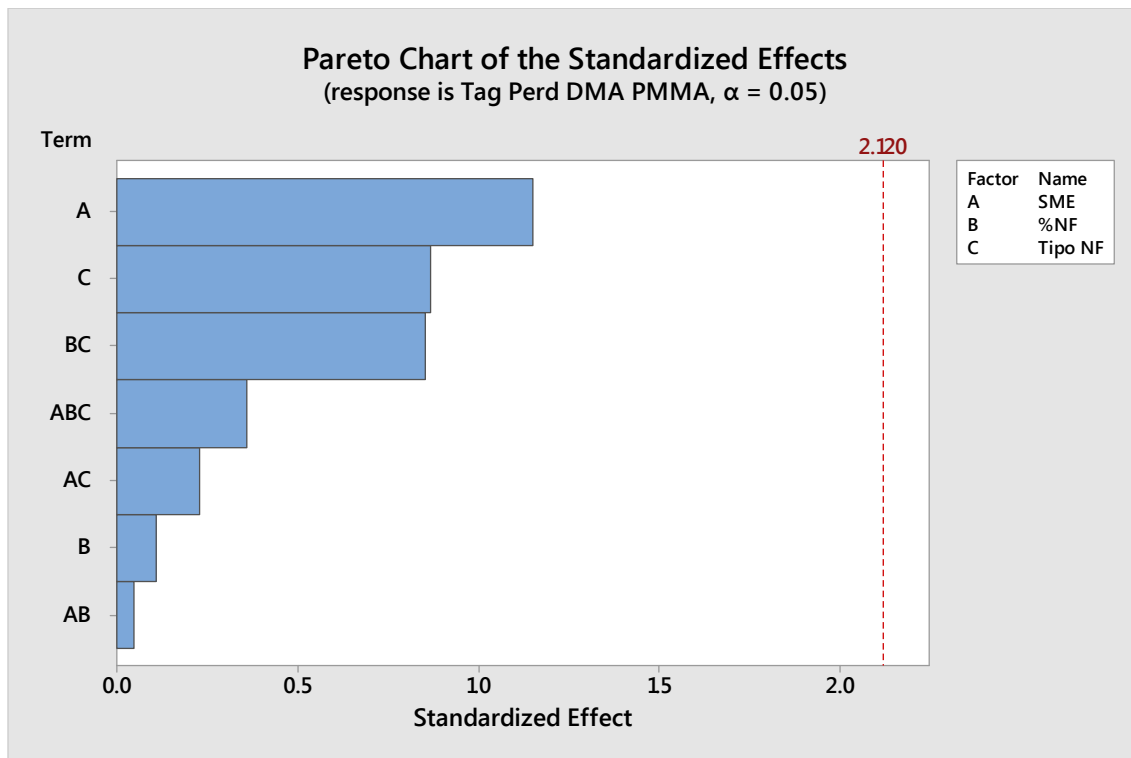


Figura 4.45. Pareto de efectos principales e interacciones entre los diferentes factores para $Tan \delta$ en nanocomposites de PMMA.

De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos ($p < 0.05$) para el factor de pérdidas ($Tan \delta$) del PMMA obtenido mediante la técnica de DMA.

Como resumen del trabajo se puede decir que al igual que en otro trabajo similar realizado, el efecto de la interacción de las nanofases empleadas a las concentraciones utilizadas caracterizada mediante el efecto en las propiedades estudiadas es menor en el PMMA que en el caso del PS a pesar de haber empleado con el PMMA mayores niveles de energía mecánica específica (SME). En este caso, la nanofase híbrida utilizada (GO-LI) se muestra menos activa con el PMMA que la utilizada en aquel trabajo (GO-NTCM).

V. Conclusiones

5. Conclusiones

1. Se han caracterizado las nanofases utilizadas en la preparación de los nanocomposites. De los análisis realizados a la nanofase híbrida (GO-LI) se ha comprobado que la presencia del LI aumenta la distancia entre las capas de GO debido a la intercalación de las moléculas de LI, lo que inhibe la pérdida de masa durante el proceso de degradación térmica. También se ha comprobado que las interacciones π - π no se dañan con la hibridación y que el LI utilizado se adhiere con éxito a la superficie del óxido de grafeno.
2. Se han establecido distintos procedimientos para conseguir procesar poliestireno y polimetilmetacrilato en condiciones óptimas. Para ello, ha sido necesario calibrar el tornillo de alimentación para conocer el caudal de alimentación que proporciona el feeder en función de la velocidad de giro del tornillo, establecer un procedimiento de purga del extrusor, verificar la temperatura del baño de enfriamiento, etc.
3. Se ha evaluado la procesabilidad del poliestireno y del polimetilmetacrilato para dos perfiles de temperatura distintos y distintos valores de velocidad del extruder y de caudal de alimentación.
4. A partir de las ventanas de procesabilidad, se ha establecido un valor de energía mecánica específica mínimo y máximo para procesar las muestras tanto de los polímeros puros como de los distintos nanocomposites, con independencia del perfil de temperatura.
5. Se ha realizado un diseño de experimentos para identificar las variables de proceso que afectan a las propiedades térmicas y dinamo-mecánicas de los materiales obtenidos. Los factores seleccionados en el experimento han sido la energía mecánica específica, el porcentaje de nanofase añadida y el tipo de nanofase.
6. Del análisis de varianza del modelo saturado realizado a los nanocomposites de poliestireno, se ha comprobado cómo únicamente el factor % NF tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la T_g obtenida mediante DSC, indicando el efecto plastificante que produce la presencia de la nanofase en dicha matriz. En cuanto a la variable T_d obtenida mediante TGA, se ha comprobado que influyen de forma estadísticamente significativa el factor %NF y las interacciones $SME \cdot \%NF$ y $\%NF \cdot \text{Tipo NF}$, lo que puede deberse a cambios en la capacidad de captación por la nanofase (de elevada área superficial) de los radicales libres que se generan en el proceso de degradación y al “efecto barrera” a los gases producidos en la degradación del material al variar la tortuosidad del camino de salida de los mismos, consecuencia en ambos casos de las variaciones en la dispersión y distribución de la nanofase, conseguida al modificar el valor de la SME o variar el tipo de NF y el % de NF utilizada.
7. Se ha observado que los factores % NF y Tipo NF y la interacción $\%NF \cdot \text{Tipo NF}$ influyen de forma estadísticamente significativa en la variable Módulo de almacenamiento E' obtenida usando la técnica DMA. El aumento en el módulo de

- almacenamiento es mayor cuando la concentración NF es del 0.5% y ésta es el GO-LI, indicando que el líquido iónico favorece la dispersión del GO en la matriz de PS
8. De acuerdo con los valores de los estadísticos p del análisis de varianza efectuado y del Pareto de efectos e interacciones, para el módulo de pérdidas E'' en los nanocomposites de PS son estadísticamente significativos el factor % NF y la interacción %NF*Tipo de NF. La interacción significativa muestra que el aumento resultante en el módulo de pérdidas es mayor cuando la concentración de la nanofase es del 0.5% y ésta es el GO-LI, indicando que el líquido iónico también influye aumentando el carácter viscoso del nanocomposite de PS.
 9. Ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos para la temperatura de transición vítrea T_g del PS calculada a partir del módulo de pérdidas E'' (ASTM D 4065-200) y solo el factor % NF es estadísticamente significativo para la tangente de pérdidas del PS.
 10. En los nanocomposites de PMMA, ninguno de los factores considerados ni sus interacciones son estadísticamente significativos para las propiedades estudiadas (T_g obtenidas mediante DSC y DMA, T_d , E'' y $\tan \delta$). Sólo se ha observado el factor energía mecánica específica (SME) como estadísticamente significativo para el módulo de almacenamiento E' . La disminución del módulo observada podría estar relacionada con una pérdida incipiente de peso molecular debido al elevado nivel de energía mecánica específica (SME de 0.5 KWh/kg) utilizada en el experimento.

VI. Bibliografía

6. Bibliografía

1. Friedrich, K. and A.A. Almajid, *Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications*. Applied Composite Materials, 2013. 20(2): p. 107-128.
2. Venugopal, J. and S. Ramakrishna, *Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2005. 125(3): p. 147-157.
3. Zweben, C., *Advanced composites for aerospace applications - A review of current status and future-prospects*. Composites, 1981. 12(4): p. 235-240.
4. Hull, D., *Materiales compuestos*. 1987: Reverté.
5. Belofsky, H., *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Hanser Publishers ed. 1995.
6. Osswald, T.A., *Materials Science of Polymers for Engineers*. Hanser Publishers ed. 2003.
7. *Engineered materials handbook*. Vol II: Engineering plastics, ASM International ed. 1998.
8. Edwards, D.C., *Polymer-filler interactions in rubber reinforcement*. Journal of Materials Science, 1990. 25(10): p. 4175-4185.
9. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. 44(17): p. 4993-5013.
10. *Nanotechnologies—Vocabulary*. Part 4: Nanostructured Materials, 2011.
11. Hosokawa, M., et al., *Nanoparticle Technology Handbook*. Nanoparticle Technology Handbook. 2008.
12. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. 44(9): p. 1624-1652.
13. Lin, B., et al., *Electrical, rheological, and mechanical properties of polystyrene/copper nanowire nanocomposites*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007. 46(8): p. 2481-2487.
14. Okada, A. and A. Usuki, *Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. 291(12): p. 1449-1476.
15. Fasolino, A., J.H. Los, and M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. Nature Materials, 2007. 6(11): p. 858-861.
16. Liu, Y., A. Wang, and R. Claus, *Molecular self-assembly of TiO₂/polymer nanocomposite films*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. 101(8): p. 1385-1388.
17. Huang, J.C., et al., *Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties*. Polymer, 2003. 44(16): p. 4491-4499.
18. Tjong, S.C., *Polymer Composites with Graphene Nanofillers: Electrical Properties and Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. 14(2): p. 1154-1168.
19. Yang, C.L., et al., *Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(29): p. 14929-14941.
20. Silvestre, J., N. Silvestre, and J. de Brito, *Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives*. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2016. 23(11): p. 1263-1277.
21. Mago, G., et al., *Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications*. Journal of Nanomaterials, 2010.
22. Baekeland, L.H., *The synthesis, constitution, and uses of bakelite*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry-U.S., 1909. 1: p. 149-161.
23. Chen, Y.L., et al., *Carbon Nanotube Reinforced Composites: The Smaller Diameter, the Higher Fracture Toughness?* Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme, 2015. 82(8).

24. Idumah, C.I. and A. Hassan, *Emerging trends in graphene carbon based polymer nanocomposites and applications*. Reviews in Chemical Engineering, 2016. 32(2): p. 223-264.
25. Roy, N., R. Sengupta, and A.K. Bhowmick, *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2012. 37(6): p. 781-819.
26. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
27. Mittal, G., et al., *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 21: p. 11-25.
28. Jabeen, S., et al., *A Review on Polymeric Nanocomposites of Nanodiamond, Carbon Nanotube, and Nanobifiller: Structure, Preparation and Properties*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015. 54(13): p. 1379-1409.
29. Chen, W.J., et al., *Effects of carbon nanofillers on enhancement of polymer composites*. Journal of Applied Physics, 2012. 112(7).
30. Park, S., et al., *Electrical properties of MWCNT-based composites with size-controllable catalyst supporters*. Synthetic Metals, 2016. 217: p. 1-6.
31. Tiwari, S.K., et al., *Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2016. 41(4): p. 257-317.
32. Bhattacharya, M., *Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers*. Materials, 2016. 9(4).
33. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, 2010. 6(6): p. 711-723.
34. Du, J. and H.-M. Cheng, *The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. 213(10-11): p. 1060-1077.
35. Marchesan, S. and M. Prato, *Nanomaterials for (Nano)medicine*. ACS Medicinal Chemistry Letters, 2013. 4(2): p. 147-149.
36. Bystrzejska-Piotrowska, G., J. Golimowski, and P.L. Urban, *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*. Waste Management, 2009. 29(9): p. 2587-2595.
37. Zweck, A., et al., *Nanotechnology in Germany: from forecasting to technological assessment to sustainability studies*. Journal of Cleaner Production, 2008. 16(8-9): p. 977-987.
38. Cox, P.A., *The Elements, Their Origin, Abundance and Distribution*. Journal of Chemical Education, 1991. 240: p. 339.
39. Mauter, M.S. and M. Elimelech, *Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials*. Environmental Science & Technology, 2008. 42(16): p. 5843-5859.
40. A, V., *Graphene – Properties and Characterization*. Handbook of Nanomaterials, ed. In: Vajtai R. (eds). 2013, Berlin, Heidelberg: Springer
41. Allen, M.J., V.C. Tung, and R.B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chemical Reviews, 2010. 110(1): p. 132-145.
42. Avouris, P. and C. Dimitrakopoulos, *Graphene: synthesis and applications*. Materials Today, 2012. 15(3): p. 86-97.
43. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. 6(3): p. 183-191.
44. Randviir, E.P., D.A.C. Brownson, and C.E. Banks, *A decade of graphene research: production, applications and outlook*. Materials Today, 2014. 17(9): p. 426-432.
45. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. 56(8): p. 1178-1271.
46. Soldano, C., A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, 2010. 48(8): p. 2127-2150.
47. Sur, U.K., *Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science*. International Journal of Electrochemistry, 2012. 2012: p. 12.

48. Bonaccorso, F., et al., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, 2012. 15(12): p. 564-589.
49. Lee, J., et al., *Embedded-gate graphene transistors for high-mobility detachable flexible nanoelectronics*. Applied Physics Letters, 2012. 100(15): p. 152104.
50. Bolotin, K.I., et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 2008. 146(9-10): p. 351-355.
51. Chen, H., et al., *Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper*. Advanced Materials, 2008. 20(18): p. 3557-+.
52. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. 321(5887): p. 385-388.
53. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. 442(7100): p. 282-286.
54. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, 2008. 8(3): p. 902-907.
55. Nair, R.R., et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, 2008. 320(5881): p. 1308-1308.
56. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature, 2004. 427(6974): p. 523-527.
57. Bunch, J.S., et al., *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano Letters, 2008. 8(8): p. 2458-2462.
58. Papageorgiou, D.G., I.A. Kinloch, and R.J. Young, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2017. 90(Supplement C): p. 75-127.
59. Potts, J.R., et al., *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer, 2011. 52(1): p. 5-25.
60. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
61. Kochmann, S., T. Hirsch, and O.S. Wolfbeis, *Graphenes in chemical sensors and biosensors*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2012. 39: p. 87-113.
62. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*. Advanced Materials, 2010. 22(35): p. 3906-3924.
63. Wang, X., et al., *Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD*. Chemical Vapor Deposition, 2009. 15(1-3): p. 53-56.
64. Xu, S.C., et al., *Direct synthesis of graphene on SiO₂ substrates by chemical vapor deposition*. Crystengcomm, 2013. 15(10): p. 1840-1844.
65. Li, N., et al., *Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method*. Carbon, 2010. 48(1): p. 255-259.
66. Subrahmanyam, K.S., et al., *Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(11): p. 4257-4259.
67. de Heer, W.A., et al., *Epitaxial graphene*. Solid State Communications, 2007. 143(1-2): p. 92-100.
68. Rollings, E., et al., *Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. 67(9-10): p. 2172-2177.
69. Hirsch, A., *Unzipping Carbon Nanotubes: A Peeling Method for the Formation of Graphene Nanoribbons*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. 48(36): p. 6594-6596.
70. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, 2009. 458(7240): p. 872-U5.
71. Mohammadi, S., et al., *Graphene formation by unzipping carbon nanotubes using a sequential plasma assisted processing*. Carbon, 2013. 52: p. 451-463.
72. Chen, D., L. Tang, and J. Li, *Graphene-based materials in electrochemistry*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(8): p. 3157-3180.

73. Jiao, L., et al., *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*. Nature, 2009. 458(7240): p. 877-880.
74. Park, S., et al., *Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide*. Carbon, 2011. 49(9): p. 3019-3023.
75. Raccichini, R., et al., *The role of graphene for electrochemical energy storage*. Nature Materials, 2015. 14(3): p. 271-279.
76. Berger, C., et al., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science, 2006. 312(5777): p. 1191-1196.
77. Dasari, B.L., et al., *Graphene and derivatives - Synthesis techniques, properties and their energy applications*. Energy, 2017. 140: p. 766-778.
78. Pastrana-Martínez, L.M.M.T., S; Figueiredo, J.L; Faria, J.L.; Silva, A.M.T, *Graphene-based energy devices, Graphene Derivat*. Photocatalysis, 2015: p. 249-276.
79. Quan, Q., et al., *Graphene and its derivatives as versatile templates for materials synthesis and functional applications*. Nanoscale, 2017. 9(7): p. 2398-2416.
80. Sturala, J., et al., *Chemistry of Graphene Derivatives: Synthesis, Applications, and Perspectives*. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2017.
81. Sun, J., et al., *A New Graphene Derivative: Hydroxylated Graphene with Excellent Biocompatibility*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(16): p. 10226-10233.
82. Wan, W., et al., *Graphene Derivatives: Synthesis and Applications*. Progress in Chemistry, 2011. 23(9): p. 1883-1891.
83. Park, S. and R.S. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology, 2009. 4(4): p. 217-224.
84. Chen, F., et al., *Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. 768: p. 18-26.
85. Primo, A., et al., *From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates*. Chemical Communications, 2012. 48(74): p. 9254-9256.
86. Wang, Z., et al., *Large-Scale and Controllable Synthesis of Graphene Quantum Dots from Rice Husk Biomass: A Comprehensive Utilization Strategy*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(2): p. 1434-1439.
87. Hansora, D.P., N.G. Shimpi, and S. Mishra, *Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis, Properties, and Applications*. Jom, 2015. 67(12): p. 2855-2868.
88. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
89. Tripathi, S.N., et al., *Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization*. Journal of Materials Science, 2013. 48(18): p. 6223-6232.
90. Chen, D., H. Feng, and J. Li, *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. Chemical Reviews, 2012. 112(11): p. 6027-6053.
91. He, H.Y., et al., *A new structural model for graphite oxide*. Chemical Physics Letters, 1998. 287(1-2): p. 53-56.
92. Lerf, A., et al., *Structure of graphite oxide revisited*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. 102(23): p. 4477-4482.
93. Chua, C.K. and M. Pumera, *Covalent chemistry on graphene*. Chemical Society Reviews, 2013. 42(8): p. 3222-3233.
94. Chua, C.K., Z. Sofer, and M. Pumera, *Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition*. Chemistry-a European Journal, 2012. 18(42): p. 13453-13459.
95. Haubner, K., et al., *The Route to Functional Graphene Oxide*. Chemphyschem, 2010. 11(10): p. 2131-2139.

96. Parades, J.I., et al., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir, 2008. 24(19): p. 10560-10564.
97. Pei, S. and H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012. 50(9): p. 3210-3228.
98. Krishnamoorthy, K., et al., *The Chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon, 2013. 53: p. 38-49.
99. Dubin, S., et al., *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. ACS Nano, 2010. 4(7): p. 3845-3852.
100. Krishnamoorthy, K., G.S. Kim, and S.J. Kim, *Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization*. Ultrasonics Sonochemistry, 2013. 20(2): p. 644-649.
101. Shen, J.F., et al., *Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets*. Chemistry of Materials, 2009. 21(15): p. 3514-3520.
102. Wang, G., et al., *Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112(22): p. 8192-8195.
103. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. 45(7): p. 1558-1565.
104. McAllister, M.J., et al., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chemistry of Materials, 2007. 19(18): p. 4396-4404.
105. Schniepp, H.C., et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(17): p. 8535-8539.
106. Steurer, P., et al., *Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide*. Macromolecular Rapid Communications, 2009. 30(4-5): p. 316-327.
107. Aksay, D.L.K., S and Prudhomme, R. K. 2009.
108. Stankovich, S., et al., *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(2): p. 155-158.
109. Li, X., et al., *Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films*. Nature Nanotechnology, 2008. 3(9): p. 538-542.
110. Deetlefs, M., M. Faselow, and K.R. Seddon, *Ionic liquids: the view from Mount Improbable*. RSC Advances, 2016. 6(6): p. 4280-4288.
111. Wilkes, J.S. and M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
112. Cooper, E.I.O.S., E. J. M, *In PV92-16, 8th International Symposium on Molten Salts*, ed. H.K. R.J Gale. 1992.
113. Patel, D.D. and J.M. Lee, *Applications of ionic liquids*. Chemical Record, 2012. 12(3): p. 329-355.
114. Torimoto, T., et al., *New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*. Advanced Materials, 2010. 22(11): p. 1196-1221.
115. Bermudez, M.D., et al., *Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*. Molecules, 2009. 14(8): p. 2888-2908.
116. Zhao, H., *Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids*. Chemical Engineering Communications, 2006. 193(12): p. 1660-1677.
117. Palacio, M. and B. Bhushan, *A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology*. Tribology Letters, 2010. 40(2): p. 247-268.
118. Zhou, F., Y.M. Liang, and W.M. Liu, *Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications*. Chemical Society Reviews, 2009. 38(9): p. 2590-2599.
119. Dupont, J., *On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004. 15(3): p. 341-350.

120. Hunt, P.A., C.R. Ashworth, and R.P. Matthews, *Hydrogen bonding in ionic liquids*. Chemical Society Reviews, 2015. 44(5): p. 1257-1288.
121. Battez, A.H., et al., *Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/ steel contacts*. Wear, 2009. 266(11-12): p. 1224-1228.
122. Jimenez, A.E. and M.D. Bermudez, *Ionic Liquids as Lubricants of Titanium-Steel Contact*. Tribology Letters, 2009. 33(2): p. 111-126.
123. Kaldonski, T.J. and T. Kaldonski, *Lubricity and surface properties of selected imidazolium based ionic liquids*. Balttrib' 2009: V International Conference, Proceedings, ed. J. Padgurskas, R. Rukuiza, and V. Jankauskas. 2009. 21-+.
124. Minami, I., *Ionic Liquids in Tribology*. Molecules, 2009. 14(6): p. 2286-2305.
125. Qu, J., et al., *Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications*. Tribology Letters, 2009. 35(3): p. 181-189.
126. Sanes, J., et al., *Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions*. Tribology Letters, 2006. 21(2): p. 121-133.
127. Maton, C., N. De Vos, and C.V. Stevens, *Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools*. Chemical Society Reviews, 2013. 42(13): p. 5963-5977.
128. Chiappe, C. and C.S. Pomelli, *Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications*. European Journal of Organic Chemistry, 2014(28): p. 6120-6139.
129. Carrion, F.J., et al., *Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics*. Composites Science and Technology, 2010. 70(15): p. 2160-2167.
130. Espejo, C., F.J. Carrion, and M.D. Bermudez, *Scratch Resistance of New Polystyrene Nanocomposites with Ionic Liquid-Modified Multi-walled Carbon Nanotubes*. Tribology Letters, 2013. 52(2): p. 271-285.
131. Sanes, J., et al., *Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites*. Composites Part B-Engineering, 2016. 105: p. 149-159.
132. Saurin, N., et al., *Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid*. Rsc Advances, 2016. 6(43): p. 37258-37264.
133. Gauchot, V., W. Kroutil, and A.R. Schmitzer, *Highly Recyclable Chemo-/Biocatalyzed Cascade Reactions with Ionic Liquids: One-Pot Synthesis of Chiral Biaryl Alcohols*. Chemistry-a European Journal, 2010. 16(23): p. 6748-6751.
134. Singh, R., et al., *Ionic liquids: A versatile medium for palladium-catalyzed reactions*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. 19(3): p. 357-379.
135. Gomez-Ramirez, A., et al., *Stability of magnetorheological fluids in ionic liquids*. Smart Materials and Structures, 2011. 20(4).
136. Bonhote, P., et al., *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*. Inorganic Chemistry, 1996. 35(5): p. 1168-1178.
137. Abbott, A.P. and K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. 8(37): p. 4265-4279.
138. Migowski, P. and J. Dupont, *Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids*. Chemistry-a European Journal, 2007. 13(1): p. 32-39.
139. Lu, W., et al., *Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices*. Science, 2002. 297(5583): p. 983-987.
140. Reddy, R.G., et al., *Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media*. High Temperature Materials and Processes, 2003. 22(2): p. 87-94.
141. Xin, B.W. and J.C. Hao, *Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces*. Chemical Society Reviews, 2014. 43(20): p. 7171-7187.
142. Brazel, C.S.R., R.D., *Ionic liquids in polymer systems*. Vol. 913. 2015: American Chemical Society.

143. Luczak, J., et al., *Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 329(3): p. 125-133.
144. Pernak, J., K. Sobaszkievicz, and I. Mirska, *Anti-microbial activities of ionic liquids*. Green Chemistry, 2003. 5(1): p. 52-56.
145. Jimenez, A.E. and M.D. Bermudez, *Advanced lubricants based on ionic liquids*. Tribology Research Advances, ed. J.P. Davim. 2009. 61-78.
146. Chetan, S. Ghosh, and P.V. Rao, *Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. 100: p. 17-34.
147. Yoon, H.S., et al., *Towards greener machine tools - A review on energy saving strategies and technologies*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015. 48: p. 870-891.
148. Aviles, M.D., et al., *Ionanocarbon Lubricants. The Combination of Ionic Liquids and Carbon Nanophases in Tribology*. Lubricants, 2017. 5(2).
149. Carrión, F.J., et al., *New single-walled carbon nanotubes-ionic liquid lubricant. Application to polycarbonate-stainless steel sliding contact*. Tribology Letters, 2011. 41(1): p. 199-207.
150. Fukushima, T. and T. Aida, *Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes*. Chemistry-a European Journal, 2007. 13(18): p. 5048-5058.
151. Fukushima, T., et al., *Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes*. Science, 2003. 300(5628): p. 2072-2074.
152. Sanes, J., et al., *Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives*. Tribology International, 2017. 116: p. 371-382.
153. Saurin, N., et al., *Carbon nanophases in ordered nanofluid lubricants*. Wear, 2017. 376: p. 747-755.
154. Saurin, N., J. Sanes, and M.D. Bermudez, *New graphene/ionic liquid nanolubricants*. Materials Today-Proceedings, 2016. 3: p. S227-S232.
155. Wang, B.G., et al., *Rheological and Tribological Properties of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(19): p. 8749-8754.
156. Yu, B., et al., *A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids*. Materials Letters, 2008. 62(17-18): p. 2967-2969.
157. Punetha, V.D., et al., *Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene*. Progress in Polymer Science, 2017. 67: p. 1-47.
158. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(7): p. 837-867.
159. Bellunato, A., et al., *Chemistry at the Edge of Graphene*. Chemphyschem, 2016. 17(6): p. 785-801.
160. Casiraghi, C., et al., *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*. Nano Letters, 2009. 9(4): p. 1433-1441.
161. Shamaila, S., A.K.L. Sajjad, and A. Iqbal, *Modifications in development of graphene oxide synthetic routes*. Chemical Engineering Journal, 2016. 294: p. 458-477.
162. Spitalsky, Z., M. Danko, and J. Mosnacek, *Preparation of Functionalized Graphene Sheets*. Current Organic Chemistry, 2011. 15(8): p. 1133-1150.
163. Bose, S., R.A. Khare, and P. Moldenaers, *Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review*. Polymer, 2010. 51(5): p. 975-993.
164. Liang, L.Y., et al., *High-efficiency dispersion and sorting of single-walled carbon nanotubes via non-covalent interactions*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. 5(44): p. 11339-11368.
165. Tkalya, E.E., et al., *The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012. 17(4): p. 225-231.

166. Gong, X.Y., et al., *Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites*. Chemistry of Materials, 2000. 12(4): p. 1049-1052.
167. Zhang, X.F., et al., *Poly(vinyl alcohol)/SWNT composite film*. Nano Letters, 2003. 3(9): p. 1285-1288.
168. Gong, X., et al., *Effect of pi-pi plus Stacking on the Layering of Ionic Liquids Confined to an Amorphous Carbon Surface*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. 7(13): p. 7078-7081.
169. Sanes, J., F.J. Carrión, and M.D. Bermúdez, *ZnO-ionic liquid nanostructures*. Applied Surface Science, 2009. 255(9): p. 4859-4862.
170. Abo-Hamad, A., et al., *Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: a Review*. Electrochimica Acta, 2016. 193: p. 321-343.
171. Peng, R.G., et al., *Progress in Imidazolium Ionic Liquids Assisted Fabrication of Carbon Nanotube and Graphene Polymer Composites*. Polymers, 2013. 5(2): p. 847-872.
172. Price, B.K., J.L. Hudson, and J.M. Tour, *Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids*. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(42): p. 14867-14870.
173. Shamsuri, A.A. and R. Daik, *Applications of ionic liquids and their mixtures for preparation of advanced polymer blends and composites: A short review*. Reviews on Advanced Materials Science, 2015. 40(1): p. 45-59.
174. Tunckol, M., J. Durand, and P. Serp, *Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids*. Carbon, 2012. 50(12): p. 4303-4334.
175. Polo-Luque, M.L., B.M. Simonet, and M. Valcarcel, *Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2013. 47: p. 99-110.
176. Bellayer, S., et al., *Preparation of homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotube/polystyrene nanocomposites via melt extrusion using trialkyl imidazolium compatibilizer*. Advanced Functional Materials, 2005. 15(6): p. 910-916.
177. Liu, L., et al., *The poly(urethane-ionic liquid)/multi-walled carbon nanotubes composites*. Composites Science and Technology, 2010. 70(12): p. 1697-1703.
178. Zhao, L., et al., *Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites*. Nanotechnology, 2012. 23(25).
179. Song, H., et al., *From Filter Paper to Functional Actuator by Poly(Ionic Liquid)-Modified Graphene Oxide*. Advanced Materials Interfaces, 2016. 3(12).
180. Wang, Z., et al., *An ionic liquid-modified graphene based molecular imprinting electrochemical sensor for sensitive detection of bovine hemoglobin*. Biosensors & Bioelectronics, 2014. 61: p. 391-396.
181. Lee, J.-S., et al., *Ionic liquid modified graphene nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn-air batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(10): p. 4148-4154.
182. Yang, H.F., et al., *Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid*. Chemical Communications, 2009(26): p. 3880-3882.
183. Kerscher, B., et al., *Treelike Polymeric Ionic Liquids Grafted onto Graphene Nanosheets*. Macromolecules, 2013. 46(11): p. 4395-4402.
184. Liu, N., et al., *One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite*. Advanced Functional Materials, 2008. 18(10): p. 1518-1525.
185. Kim, T.Y., et al., *High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes*. ACS Nano, 2011. 5(1): p. 436-442.

186. Nuvoli, D., et al., *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(10): p. 3428-3431.
187. Khare, V., et al., *Graphene-Ionic Liquid Based Hybrid Nanomaterials as Novel Lubricant for Low Friction and Wear*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. 5(10): p. 4063-4075.
188. Wang, X.Q., et al., *Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids*. Chemical Communications, 2010. 46(25): p. 4487-4489.
189. Fan, X.Q. and L.P. Wang, *High-performance lubricant additives based on modified graphene oxide by ionic liquids*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. 452: p. 98-108.
190. Zhou, X.S., et al., *Dispersion of graphene sheets in ionic liquid bmim PF6 stabilized by an ionic liquid polymer*. Chemical Communications, 2010. 46(3): p. 386-388.
191. Wu, W., et al., *Intercalating ionic liquid in graphene oxide to create efficient and stable anhydrous proton transfer highways for polymer electrolyte membrane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42(16): p. 11400-11410.
192. Yu, Y.-H., et al., *High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties*. Polymer Chemistry, 2014. 5(2): p. 535-550.
193. Loh, K.P., et al., *The chemistry of graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(12): p. 2277-2289.
194. Tang, L.C., et al., *The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites*. Carbon, 2013. 60: p. 16-27.
195. Ramanathan, T., et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. Nature Nanotechnology, 2008. 3(6): p. 327-331.
196. Kim, H., A.A. Abdala, and C.W. MacOsco, *Graphene/polymer nanocomposites*. Macromolecules, 2010. 43(16): p. 6515-6530.
197. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(11): p. 1350-1375.
198. Verdejo, R., et al., *Graphene filled polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(10): p. 3301-3310.
199. Huang, X., et al., *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews, 2012. 41(2): p. 666-686.
200. Sanes, J., F.J. Carrión, and M.D. Bermúdez, *Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin*. Wear, 2010. 268(11-12): p. 1295-1302.
201. Mittal, V. and A.U. Chaudhry, *Polymer - Graphene Nanocomposites: Effect of Polymer Matrix and Filler Amount on Properties*. Macromolecular Materials and Engineering, 2015. 300(5): p. 510-521.
202. Salavagione, H.J., M.A. Gómez, and G. Martínez, *Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)*. Macromolecules, 2009. 42(17): p. 6331-6334.
203. Matsuo, Y., K. Tahara, and Y. Sugie, *Structure and thermal properties of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide*. Carbon, 1997. 35(1): p. 113-120.
204. Hu, K.S., et al., *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*. Progress in Polymer Science, 2014. 39(11): p. 1934-1972.
205. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2010. 35(11): p. 1350-1375.
206. Yang, Y.-K., et al., *Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(12): p. 5666-5675.

207. Saurin, N., J. Sanes, and M.D. Bermudez, *Effect of Graphene and Ionic Liquid Additives on the Tribological Performance of Epoxy Resin*. Tribology Letters, 2014. 56(1): p. 133-142.
208. Lyu, Q., et al., *Imidazolium Ionic Liquid Modified Graphene Oxide: As a Reinforcing Filler and Catalyst in Epoxy Resin*. Polymers, 2017. 9(9).
209. Wang, L., et al., *Ionic liquid-modified graphene/poly(vinyl alcohol) composite with enhanced properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(26): p. 10.
210. Xiong, X., et al., *Structure, thermal conductivity, and thermal stability of bromobutyl rubber nanocomposites with ionic liquid modified graphene oxide*. Polymer Degradation and Stability, 2013. 98(11): p. 2208-2214.
211. Kreyenschulte, H., et al., *Interaction of 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride and carbon black and its influence on carbon black filled rubbers*. Carbon, 2012. 50(10): p. 3649-3658.
212. Tasviri, M., et al., *Ionic liquid/graphene oxide as a nanocomposite for improving the direct electrochemistry and electrocatalytic activity of glucose oxidase*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. 17(1): p. 183-189.
213. Young, R.J., et al., *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology, 2012. 72(12): p. 1459-1476.
214. Parviz, D., et al., *Challenges in Liquid-Phase Exfoliation, Processing, and Assembly of Pristine Graphene*. Advanced Materials, 2016. 28(40): p. 8796-8818.
215. Greco, A., C.E. Corcione, and A. Maffezzoli, *Diffusion in oriented lamellar nanocomposite: Numerical analysis of the effects of dispersion and intercalation*. Computational Materials Science, 2017. 133: p. 45-51.
216. Kang, M.S., et al., *Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphene films*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. 1(9): p. 1870-1875.
217. Zhan, Y., et al., *Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process*. Macromolecular Materials and Engineering, 2011. 296(7): p. 590-602.
218. Bai, Q.Q., et al., *Dispersion and network formation of graphene platelets in polystyrene composites and the resultant conductive properties*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2017. 96: p. 89-98.
219. Idumah, C.I. and A. Hassan, *Effect of exfoliated graphite nanoplatelets on thermal and heat deflection properties of kenaf polypropylene hybrid nanocomposites*. Journal of Polymer Engineering, 2016. 36(9): p. 877-889.
220. Li, Y., et al., *Effective Exfoliation of Expanded Graphite in Rigid Poly(methyl methacrylate) and Its Dispersion and Enhancement in Poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. 16(9): p. 10021-10028.
221. Lee, J.Y. and I. In, *Enhanced Solvent Exfoliation of Graphite to Graphene Dispersion in the Presence of Polymer Additive*. Chemistry Letters, 2011. 40(6): p. 567-569.
222. Chen, G.H., et al., *Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites*. Carbon, 2003. 41(3): p. 619-621.
223. Song, P., et al., *Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties*. Polymer, 2011. 52(18): p. 4001-4010.
224. Texter, J., *Graphene oxide and graphene flakes as stabilizers and dispersing aids*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015. 20(5-6): p. 454-464.
225. Akram, M., I. Taha, and M.M. Ghobashy, *In-situ pyrolysis: A novel technique for the dispersion of carbon particles in thermoplastics*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2017. 36(6): p. 414-421.
226. Zarasvand, K.A. and H. Golestanian, *Investigating the effects of number and distribution of GNP layers on graphene reinforced polymer properties: Physical, numerical and micromechanical methods*. Composites Science and Technology, 2017. 139: p. 117-126.

227. Liang, J., et al., *Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites*. *Advanced Functional Materials*, 2009. 19(14): p. 2297-2302.
228. Vinh-Thang, H. and S. Kaliaguine, *Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review*. *Chemical reviews*, 2013. 113(7): p. 4980-5028.
229. Dikin, D.A., et al., *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. *Nature*, 2007. 448(7152): p. 457-460.
230. Ramanathan, T., et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(6): p. 327-331.
231. Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*. *Journal of Composite Materials*, 2006. 40(17): p. 1511-1575.
232. Ramanathan, T., et al., *Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites - An investigation of particle size influence on nanocomposite and dispersion and their properties*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2007. 45(15): p. 2097-2112.
233. Zhao, X., et al., *Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites*. *Macromolecules*, 2010. 43(5): p. 2357-2363.
234. Kalaitzidou, K., H. Fukushima, and L.T. Drzal, *A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold*. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(10): p. 2045-2051.
235. Zhao, Y.F., et al., *Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(11-12): p. 2528-2534.
236. Cho, D., et al., *Dynamic mechanical and thermal properties of phenylethynyl-terminated polyimide composites reinforced with expanded graphite nanoplatelets*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005. 290(3): p. 179-187.
237. Du, X.S., M. Xiao, and Y.Z. Meng, *Synthesis and characterization of polyaniline/graphite conducting nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2004. 42(10): p. 1972-1978.
238. Kim, H., Y. Miura, and C.W. Macosko, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*. *Chemistry of Materials*, 2010. 22(11): p. 3441-3450.
239. Li, J.H., et al., *A covalently cross-linked reduced functionalized graphene oxide/polyurethane composite based on Diels-Alder chemistry and its potential application in healable flexible electronics*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017. 5(1): p. 220-228.
240. Hu, H., et al., *Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization*. *Chemical Physics Letters*, 2010. 484(4-6): p. 247-253.
241. Anwar, Z., et al., *Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016. 55(6): p. 643-662.
242. Bao, C., et al., *In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(35): p. 13290-13298.
243. Chandrasekaran, S., C. Seidel, and K. Schulte, *Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties*. *European Polymer Journal*, 2013. 49(12): p. 3878-3888.
244. Saleem, H., et al., *Mechanical and Thermal Properties of Thermoset-Graphene Nanocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016. 301(3): p. 231-259.
245. Tang, L.-C., et al., *The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites*. *Carbon*, 2013. 60: p. 16-27.

246. Wajid, A.S., et al., *High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013. 298(3): p. 339-347.
247. Stuerzel, M., et al., *Novel Graphene UHMWPE Nanocomposites Prepared by Polymerization Filling Using Single-Site Catalysts Supported on Functionalized Graphene Nanosheet Dispersions*. *Macromolecules*, 2012. 45(17): p. 6878-6887.
248. Zhang, H.X., et al., *Preparation of PE/GO nanocomposites using in situ polymerization over an efficient, thermally stable GO-supported V-based catalyst*. *Rsc Advances*, 2016. 6(32): p. 26553-26558.
249. Huang, Y., et al., *Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization*. *Chemistry of Materials*, 2010. 22(13): p. 4096-4102.
250. Cromer, B.M., et al., *In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites*. *Polymer*, 2015. 80: p. 275-281.
251. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. *Progress in Polymer Science*, 2010. 35(11): p. 1350-1375.
252. Milani, M.A., et al., *Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties*. *Composites Science and Technology*, 2013. 84: p. 1-7.
253. Wang, D., et al., *Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold*. *Polymer*, 2013. 54(7): p. 1916-1922.
254. Zhao, S., et al., *Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites*. *Polymer*, 2014. 55(16): p. 4125-4135.
255. Zhao, S., et al., *Interpenetrating network formation in isotactic polypropylene/graphene composites*. *Polymer*, 2013. 54(14): p. 3680-3690.
256. Al-Saleh, M.H. and S.A. Jawad, *Graphene Nanoplatelet-Polystyrene Nanocomposite: Dielectric and Charge Storage Behaviors*. *Journal of Electronic Materials*, 2016. 45(7): p. 3532-3539.
257. Chen, G., et al., *Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite*. *Polymer*, 2003. 44(6): p. 1781-1784.
258. Lahelin, M., et al., *In situ polymerized nanocomposites: Polystyrene/CNT and Poly(methyl methacrylate)/CNT composites*. *Composites Science and Technology*, 2011. 71(6): p. 900-907.
259. Liu, Y., et al., *Polystyrene/graphene oxide nanocomposites synthesized via Pickering polymerization*. *Progress in Organic Coatings*, 2016. 99: p. 23-31.
260. Potts, J.R., et al., *Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization*. *Carbon*, 2011. 49(8): p. 2615-2623.
261. Wang, D.-W., et al., *Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode*. *Acs Nano*, 2009. 3(7): p. 1745-1752.
262. Xu, Z. and C. Gao, *In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites*. *Macromolecules*, 2010. 43(16): p. 6716-6723.
263. Liu, P.J., et al., *In situ Synthesis and mechanical, thermal properties of polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide*. *Polymer Composites*, 2016. 37(3): p. 907-914.
264. Qin, S.L., et al., *Facile preparation of polyimide/graphene nanocomposites via an in situ polymerization approach*. *Rsc Advances*, 2017. 7(5): p. 3003-3011.
265. Shi, H., Y. Li, and T. Guo, *In situ preparation of transparent polyimide nanocomposite with a small load of graphene oxide*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 128(5): p. 3163-3169.
266. Leroux, F. and J.P. Besse, *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(10): p. 3507-3515.

267. Kuila, T., et al., *Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites*. Polymer Testing, 2012. 31(1): p. 31-38.
268. Xu, Y., et al., *Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure*. Carbon, 2009. 47(15): p. 3538-3543.
269. Lago, E., et al., *Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: boosting the mechanical and electrical properties*. Rsc Advances, 2016. 6(100): p. 97931-97940.
270. Cai, D. and M. Song, *A simple route to enhance the interface between graphite oxide nanoplatelets and a semi-crystalline polymer for stress transfer*. Nanotechnology, 2009. 20(31).
271. Cai, D., K. Yusoh, and M. Song, *The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite*. Nanotechnology, 2009. 20(8).
272. Bhattacharyya, A., S. Chen, and M. Zhu, *Graphene reinforced ultra high molecular weight polyethylene with improved tensile strength and creep resistance properties*. Express Polymer Letters, 2014. 8(2): p. 74-84.
273. Hu, H., et al., *Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure*. Carbon, 2012. 50(12): p. 4596-4599.
274. Pang, H., et al., *An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold*. Materials Letters, 2010. 64(20): p. 2226-2229.
275. Puertolas, J.A. and S.M. Kurtz, *Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthroplastic applications: A review*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014. 39: p. 129-145.
276. Suner, S., et al., *Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterisation*. Composites Part B-Engineering, 2015. 78: p. 185-191.
277. Li, Y., et al., *Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. 212(18): p. 1951-1959.
278. Tewatia, A., et al., *Characterization of melt-blended graphene - poly(ether ether ketone) nanocomposite*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2017. 216: p. 41-49.
279. Oyarzabal, A., et al., *Dielectric, mechanical and transport properties of bisphenol A polycarbonate/graphene nanocomposites prepared by melt blending*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(13).
280. Gaska, K., et al., *Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of LDPE Graphene Nanoplatelets Composites Produced by Means of Melt Extrusion Process*. Polymers, 2017. 9(1).
281. Yamak, H.B., M. Altan, and A. Altindal, *Electrical, morphological, thermal and mechanical properties of low density polyethylene/zinc oxide nanocomposites prepared by melt mixing method*. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2016. 10(11-12): p. 925-934.
282. Zhang, H.-B., et al., *Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer, 2010. 51(5): p. 1191-1196.
283. Shen, B., et al., *Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending*. Composites Science and Technology, 2013. 86: p. 109-116.
284. El Achaby, M., et al., *Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing*. Polymer Composites, 2012. 33(5): p. 733-744.
285. Mayoral, B., et al., *Melt processing and characterisation of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites*. Rsc Advances, 2015. 5(65): p. 52395-52409.

286. Khanam, P.N., et al., *Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites*. Vacuum, 2016. 130: p. 63-71.
287. Kim, H. and C.W. Macosko, *Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites*. Macromolecules, 2008. 41(9): p. 3317-3327.
288. Kasaliwal, G.R., et al., *Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion*. Polymer, 2011. 52(4): p. 1027-1036.
289. Valles, C., et al., *The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide*. Journal of Materials Science, 2014. 49(18): p. 6311-6320.
290. Lee, Y. and R.S. Porter, *Crystallization of poly(etheretherketone) (peek) in carbon-fiber composites*. Polymer Engineering and Science, 1986. 26(9): p. 633-639.
291. Sandler, J., et al., *Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2002. 33(8): p. 1033-1039.
292. Zhang, S., et al., *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer, 2008. 49(5): p. 1356-1364.
293. Byrne, M.T. and Y.K. Guin'Ko, *Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites*. Advanced Materials, 2010. 22(15): p. 1672-1688.
294. Coleman, J.N., U. Khan, and Y.K. Gun'ko, *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. Advanced Materials, 2006. 18(6): p. 689-706.
295. Grady, B.P., *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*. Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications. 2011.
296. El Achaby, M. and A. Qaiss, *Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes*. Materials & Design, 2013. 44: p. 81-89.
297. Jin, J., et al., *Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites*. European Polymer Journal, 2013. 49(9): p. 2617-2626.
298. Kim, H., et al., *Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods*. Polymer, 2011. 52(8): p. 1837-1846.
299. Valles, C., et al., *Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2013. 88: p. 158-164.
300. Istrate, O.M., et al., *Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level*. Carbon, 2014. 78: p. 243-249.
301. Zhang, H.B., et al., *Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer, 2010. 51(5): p. 1191-1196.
302. Dasari, A., Z.-Z. Yu, and Y.-W. Mai, *Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites*. Polymer, 2009. 50(16): p. 4112-4121.
303. Domininghaus, H., et al., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 2008.
304. Braun, D., *Kunststofftechnik für Einsteiger*, 2003.
305. Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure*, 2007.
306. Mittal, V., *Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. 299(8): p. 906-931.
307. Gao, T.T., et al., *Grafting Polymer Brushes on Graphene Oxide for Controlling Surface Charge States and Templated Synthesis of Metal Nanoparticles*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 127(4): p. 3074-3083.
308. Layek, R.K. and A.K. Nandi, *A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene*. Polymer, 2013. 54(19): p. 5087-5103.
309. Chen, X.M., et al., *Quantitative nanomechanical characterization of the van der Waals interfaces between carbon nanotubes and epoxy*. Carbon, 2015. 82: p. 214-228.
310. Cooper, C.A., et al., *Detachment of nanotubes from a polymer matrix*. Applied Physics Letters, 2002. 81(20): p. 3873-3875.

311. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2000. 28(1-2): p. 1-63.
312. Teng, C.C., et al., *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*. Carbon, 2011. 49(15): p. 5107-5116.
313. Atif, R., I. Shyha, and F. Inam, *Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites-A Review*. Polymers, 2016. 8(8).
314. Xu, K., P.G. Cao, and J.R. Heath, *Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers*. Nano Letters, 2009. 9(12): p. 4446-4451.
315. Dennis, H.R., et al., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. 42(23): p. 9513-9522.
316. McAdam, C.P., et al., *Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 108(4): p. 2242-2251.
317. Chavarria, F., et al., *Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(11): p. 1847-1864.
318. Lapshin, S., S.K. Swain, and A.I. Isayev, *Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin-clay nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2008. 48(8): p. 1584-1591.
319. Amani, M., et al., *Effect of mixing conditions on the selective localization of graphite oxide and the properties of polyethylene/high-impact polystyrene/graphite oxide nanocomposite blends*. Rsc Advances, 2015. 5(95): p. 77723-77733.
320. Barbas, J.M., A.V. Machado, and J.A. Covas, *Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites*. Chemical Engineering Science, 2013. 98: p. 77-87.
321. Cho, J.W. and D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*. Polymer, 2001. 42(3): p. 1083-1094.
322. Colonna, S., et al., *Effect of processing conditions on the thermal and electrical conductivity of poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared via ring-opening polymerization*. Materials & Design, 2017. 119: p. 124-132.
323. Delva, L., et al., *Influence of twin-screw configuration on the mechanical and morphological properties of polypropylene - clay composites*. International Journal of Materials & Product Technology, 2016. 52(1-2): p. 176-192.
324. Hwang, S.H., et al., *Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers*. Composites Part B-Engineering, 2016. 100: p. 220-227.
325. Liebscher, M., et al., *A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN*. Polymer, 2013. 54(21): p. 5875-5882.
326. Tu, C., K. Nagata, and S. Yan, *Influence of melt-mixing processing sequence on electrical conductivity of polyethylene/polypropylene blends filled with graphene*. Polymer Bulletin, 2017. 74(4): p. 1237-1252.
327. Fornes, T.D., et al., *Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight*. Polymer, 2001. 42(25): p. 9929-9940.
328. Lertwilmolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*. Polymer, 2005. 46(10): p. 3462-3471.
329. Lertwilmolnun, W. and B. Vergnes, *Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder*. Polymer Engineering and Science, 2006. 46(3): p. 314-323.

330. Lertwimolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(12): p. 2100-2109.
331. Mederic, P., T. Aubry, and T. Razafinimaro, *Structural and Rheological Properties as a Function of Mixing Energy for Polymer/Layered Silicate Nanocomposites*. International Polymer Processing, 2009. 24(3): p. 261-266.
332. Treece, M.A., et al., *Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence*. Polymer Engineering and Science, 2007. 47(6): p. 898-911.
333. Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier, and B. Vergnes, *The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2013. 75: p. 7-14.
334. Roy, R.K., *Design of Experiments Using the Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement*. John Wiley & Sons ed. 2001.
335. Lam, J.K., K.; Lu, S.; Tabata, Y.; Scott, D.W.; Mikos, A.G.; Kurtis Kasper, F. , *A factorial analysis of the combined effects of hydrogel fabrication parameters on the in vitro swelling and degradation of oligo (poly (ethylene glycol) fumarate) hydrogels*. J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2014. 102: p. 3477-3487.
336. Muthuraj, R., et al., *Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2016. 83: p. 120-129.
337. Montgomery, D.C., *Introduction to factorial designs*. Des. Anal. Exp., 2005: p. 160-197.
338. Ross, P.J., *Taguchi Techniques for Quality Engineering: Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design* 1996.
339. Taguchi, G., *Introduction to Quality Engineering*. Asian Productivity Organization, 1990. Tokyo.
340. Roy, R.K., *A Primer on the Taguchi Method*. Society of Manufacturing Engineers 2010.
341. Yang, H.H., Tarng, Y.S. , *Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. 84: p. 122-129.
342. Esteves, J.V., et al., *Friction spot joining of aluminum AA6181-T4 and carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulfide): Effects of process parameters on the microstructure and mechanical strength*. Materials & Design, 2015. 66: p. 437-445.
343. Chan, C.-W. and G.C. Smith, *Fibre laser joining of highly dissimilar materials: Commercially pure Ti and PET hybrid joint for medical device applications*. Materials & Design, 2016. 103(Supplement C): p. 278-292.
344. Chung, Y.T., et al., *Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol-gel method: Taguchi design optimisation*. Materials & Design, 2015. 87: p. 780-787.
345. Senthil Kumar, M.S., et al., *Tribological analysis of nano clay/epoxy/glass fiber by using Taguchi's technique*. Materials & Design, 2015. 70(Supplement C): p. 1-9.
346. Mehat, N.M. and S. Kamaruddin, *Optimization of mechanical properties of recycled plastic products via optimal processing parameters using the Taguchi method*. Journal of Materials Processing Technology, 2011. 211(12): p. 1989-1994.
347. Ozcelik, B. and T. Erzurumlu, *Comparison of the warpage optimization in the plastic injection molding using ANOVA, neural network model and genetic algorithm*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. 171(3): p. 437-445.
348. Oktem, H., T. Erzurumlu, and I. Uzman, *Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part*. Materials & Design, 2007. 28(4): p. 1271-1278.

349. Huang, M.-C. and C.-C. Tai, *The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. 110(1): p. 1-9.
350. Ozcelik, B. and I. Sonat, *Warpage and structural analysis of thin shell plastic in the plastic injection molding*. Materials & Design, 2009. 30(2): p. 367-375.
351. Oliaei, E., et al., *Warpage and Shrinkage Optimization of Injection-Molded Plastic Spoon Parts for Biodegradable Polymers Using Taguchi, ANOVA and Artificial Neural Network Methods*. Journal of Materials Science & Technology, 2016. 32(8): p. 710-720.
352. Altan, M., *Reducing shrinkage in injection moldings via the Taguchi, ANOVA and neural network methods*. Materials & Design, 2010. 31(1): p. 599-604.
353. Villmow, T., et al., *Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2008. 68(3-4): p. 777-789.
354. Chandra, A., et al. *Effect of injection molding parameters on the electrical conductivity of polycarbonate/carbon nanotube nanocomposites*. in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*. 2007.
355. Stan, F., L.I. Sandu, and C. Fetecau, *Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2014. 59: p. 109-122.
356. Shahdan, D., et al., *Optimization of Processing Parameter for Fabrication of Poly(lactic Acid)/Liquid Natural Rubber/Graphene Nanoplatelet by Tensile Properties*, in *2016 Ukm Fst Postgraduate Colloquium*, K. Ibrahim, et al., Editors. 2016, Amer Inst Physics: Melville.
357. Ashenai Ghasemi, F., et al., *Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology*. Polymer Testing, 2016. 53: p. 283-292.
358. Gurunathan, S. and J.H. Kim, *Synthesis, toxicity, biocompatibility, and biomedical applications of graphene and graphene-related materials*. International Journal of Nanomedicine, 2016. 11: p. 1927-1945.
359. Kim, J.E., et al., *Electrical, Optical, and Thermal Behaviors of Transparent Film Heater Made of Reduced Graphene Oxide*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. 16(2): p. 1498-1505.
360. Kuila, T., et al., *Chemical functionalization of graphene and its applications*. Progress in Materials Science, 2012. 57(7): p. 1061-1105.
361. Wan, Y.J., et al., *Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties*. Carbon, 2014. 69: p. 467-480.
362. Wang, Z., et al., *Graphene Oxide Filled Nanocomposite with Novel Electrical and Dielectric Properties*. Advanced Materials, 2012. 24(23): p. 3134-3137.
363. Al-Kawaz, A., et al., *Tribological and mechanical investigation of acrylic-based nanocomposite coatings reinforced with PMMA-grafted-MWCNT*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 175: p. 206-214.
364. Chang, K.-C., et al., *Synergistic effects of hydrophobicity and gas barrier properties on the anticorrosion property of PMMA nanocomposite coatings embedded with graphene nanosheets*. Polymer Chemistry, 2014. 5(3): p. 1049-1056.
365. Afzal, A., A. Kausar, and M. Siddiq, *Perspectives of Polystyrene Composite with Fullerene, Carbon Black, Graphene, and Carbon Nanotube: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016. 55(18): p. 1988-2011.
366. Han, Y., et al., *Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants*. Journal of Materials Science, 2013. 48(12): p. 4214-4222.

367. Ahmad, S.R., C.Z. Xue, and R.J. Young, *The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2017. 216: p. 2-9.
368. Bafana, A.P., et al., *Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets*. Composites Part B-Engineering, 2017. 109: p. 101-107.
369. Mittal, V., et al., *Polyethylene/graphene nanocomposites: effect of molecular weight on mechanical, thermal, rheological and morphological properties*. Colloid and Polymer Science, 2016. 294(4): p. 691-704.
370. Gupta, T.K., et al., *Superior nano-mechanical properties of reduced graphene oxide reinforced polyurethane composites*. Rsc Advances, 2015. 5(22): p. 16921-16930.
371. Kaur, G., et al., *Graphene/polyurethane composites: fabrication and evaluation of electrical conductivity, mechanical properties and cell viability*. Rsc Advances, 2015. 5(120): p. 98762-98772.
372. Ding, J., et al., *Glass transition temperature of polystyrene microparticles*. Polymer, 1993. 34(15): p. 3325-3327.
373. Sasaki, T., et al., *Glass transition of small polystyrene spheres in aqueous suspensions*. Journal of Chemical Physics, 2003. 119(16): p. 8730-8735.
374. Gaur, U. and B. Wunderlich, *Study of microphase separation in block copolymers of styrene and α -methylstyrene in the glass transition region using quantitative thermal analysis*. Macromolecules, 1980. 13(6): p. 1618-1625.
375. Roth, C.B. and J.R. Dutcher, *Glass transition temperature of freely-standing films of atactic poly(methyl methacrylate)*. European Physical Journal E, 2003. 12(SUPPL. 1): p. 91-95.
376. Keddie, J.L., R.A.L. Jones, and R.A. Cory, *Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films*. Faraday Discussions, 1994. 98: p. 219-230.
377. Tate, R.S., et al., *Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates*. Journal of Chemical Physics, 2001. 115(21): p. 9982-9990.
378. Liao, K.H., et al., *Does Graphene Change T-g of Nanocomposites?* Macromolecules, 2014. 47(23): p. 8311-8319.
379. Sreekala, M.S., et al., *The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres*. Composites Science and Technology, 2002. 62(3): p. 339-353.
380. Menard, K., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. 2008: CRC Press, Boca Raton.
381. Cassu, S.N. and M.I. Felisberti, *Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends*. Quimica Nova, 2005. 28(2): p. 255-263.
382. Ornaghi, H.L., Jr., V. Pistor, and A.J. Zattera, *Effect of the epoxy-cyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxane content on the dynamic fragility of an epoxy resin*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. 358(2): p. 427-432.
383. Mangal, R., S. Srivastava, and L.A. Archer, *Phase stability and dynamics of entangled polymer-nanoparticle composites*. Nature Communications, 2015. 6.
384. Pistor, V., et al., *Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxy-cyclohexyl-POSS nanocomposites*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2012. 532: p. 339-345.
385. Qazvini, N.T. and N. Mohammadi, *Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content*. Polymer, 2005. 46(21): p. 9088-9096.
386. Xiang, C., et al., *Functionalized Low Defect Graphene Nanoribbons and Polyurethane Composite Film for Improved Gas Barrier and Mechanical Performances*. Acs Nano, 2013. 7(11): p. 10380-10386.

387. Wang, X., et al., *Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2015. 69: p. 288-298.
388. Lin, S., et al., *Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites*. Composites Part B: Engineering, 2018. 132(Supplement C): p. 61-68.
389. Romanzini, D., et al., *Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites*. Materials & Design, 2013. 47: p. 9-15.
390. Araby, S., et al., *Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites*. Materials & Design, 2015. 65: p. 690-699.
391. Jyoti, J., et al., *Significant improvement in static and dynamic mechanical properties of graphene oxide-carbon nanotube acrylonitrile butadiene styrene hybrid composites*. Journal of Materials Science, 2018. 53(4): p. 2520-2536.