



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Preparación y caracterización de nanocomposites de polimetilmetacrilato por dispersión de una nanofase híbrida de óxido de grafeno y líquido iónico

TRABAJO FIN DE MASTER

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autor: Jaime Martínez Céspedes

Directores: Dr. José Sanes Molina

Dra. María Dolores Bermúdez Olivares



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 9 Octubre 2019

Agradecimientos

En este apartado quiero mostrar mi gratitud a todas aquellas personas que estuvieron presentes en la realización de esta meta que es tan importante para mí, agradecer todas sus ayudas, sus palabras motivadoras, sus conocimientos, sus consejos y su dedicación durante estos largos 6 años de carrera.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al director de este trabajo final de máster, Dr. José Sanes Molina, por la completa dedicación y apoyo que ha brindado a este trabajo para que pudiera salir adelante, gracias por sus consejos, sus palabras de ánimo y motivación durante los tres años que llevo trabajando con él y sobre todo gracias por todas las oportunidades y posibilidades de trabajo que he conseguido con su ayuda.

Un trabajo de investigación es siempre fruto de ideas, proyectos y esfuerzos previos que corresponden a otras personas. En este caso mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Dolores Bermúdez Olivares, con cuyo trabajo estaré siempre en deuda. Gracias por su amabilidad para facilitarme su ayuda, su tiempo y sus ideas.

Agradecer también a mis compañeros de trabajo durante este TFM, Cristian Sánchez y María Dolores Avilés, por amenizar los duros días de trabajo con su simpatía y gracia natural y por supuesto por su ayuda en todo lo relacionado con el trabajo y su desarrollo.

Una meta tan difícil como esta, no se consigue únicamente con ayuda en la universidad, por ello también quiero dar las gracias a mi familia en especial a mis padres, por ser siempre optimistas, por su apoyo, su ayuda, por ser el motor que me mueve cada día, sin ellos nada de esto habría sido posible.

A todos mis amigos y compañeros de Cartagena, que me ayudaron a superar los primeros años de carrera y que han estado conmigo desde entonces pasando buenos y malos momentos juntos, por todos esos momentos de felicidad y alegría, los descansos de estudiar, las escapadas, por crecer juntos y seguir estando juntos durante mucho más tiempo también darles las gracias.

A mis amigos, que más que amigos son como hermanos, que ayudar no ayudaron mucho, pero gracias a ellos conseguía desconectar por lo menos durante el rato que estábamos juntos, por todas las noches de fiesta, los viajes, las cenas, por todo lo que hemos vivido y lo que viviremos, muchas gracias.

Y por último y más importante quiero agradecer a Marta todo su apoyo, su ayuda, su amor incondicional, sus ganas y esfuerzos para que me convierta en la mejor versión de mí mismo y me esfuerce cada día para conseguirlo. Por haberme aguantado durante estos 6 años gracias a su paciencia infinita. Porque con ella cualquier cosa se convierte en buena, por toda su alegría, su gracia, su amabilidad y su comprensión, por todos los momentos que hemos compartido y los que están por llegar. Muchas gracias por todo.

Abreviaturas y Símbolos

η	Viscosidad compleja
ABS	Caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno
CVD	Deposición química en fase vapor
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
EDX	Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
G'	Módulo elástico
G''	Módulo de pérdida
GO	Óxido de grafeno
CNT's	Nanotubos de carbono
GO-LI	Nanofase híbrida de GO modificado con líquido iónico
L/D	Relación longitud/diámetro
LI	Líquido iónico
Lis	Líquidos iónicos
OMIMBF ₄	Tetrafluoroborato de 1-metil, 3-octilimidazolio
PC	Policarbonato
PEO	Poli(óxido de etileno)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVA	Poli(acetato de vinilo)
Q	Caudal de alimentación
rGO	Óxido de grafeno reducido
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SiC	Carburo de silicio
SME	Energía mecánica específica
$\tan \delta$	Tangente de pérdida
Td	Temperatura de degradación
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
XRD	Difracción de rayos X

Índice de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de las nanoestructuras del carbono según su estado de hibridación.	3
Figura 1.2. Esquema de los distintos métodos de oxidación del grafito.....	5
Figura 1.3. Esquema del método Hummers	5
Figura 1.4. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno	6
Figura 1.5. Número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno desde 2006.....	8
Figura 3.1. Estructura del PMMA	17
Figura 3.2. Estructura del GO utilizado	19
Figura 3.3. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado.....	19
Figura 3.4. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF ₄	20
Figura 3.5. Balanza de precisión ENtris224i-1S de Sartorius	20
Figura 3.6. Molino RETSCH, modelo ZM 200 con detalle de las cuchillas	21
Figura 3.7. Estufa de vacío BINDER ATP VD 23	22
Figura 3.8. Línea de microextrusión TwinLab 10 mm	23
Figura 3.9. Configuración de doble husillo corrotante entrelazado	24
Figura 3.10. Esquema de alimentación tipo “starve fed”.....	24
Figura 3.11. Panel de operación de la microextrusora.....	26
Figura 3.12. Doble husillo corrotante y entrelazado.....	26
Figura 3.13. Disposición de los distintos elementos montados en los husillos	28
Figura 3.14. a) Bañera de enfriamiento, b) Sistema de recirculación de agua termostatizado..	29
Figura 3.15. Equipo auxiliar para extrusión	29
Figura 3.16. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.....	30
Figura 3.17. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010	31
Figura 3.18. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance	31
Figura 3.19. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700	32
Figura 3.20. Espectrofotómetro Raman confocal Renishaw in Via	32
Figura 3.21. DSC 822e de Mettler Toledo con detalle del horno	33
Figura 3.22. TGA/DSC 1 HT de Mettler-Toledo	34
Figura 3.23. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments	35
Figura 3.24. Reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments	36
Figura 3.25. Procedimiento experimental.....	37
Figura 3.26. Perfil de temperaturas utilizado para la extrusión de PMMA puro y de sus nanocomposites.....	38
Figura 3.27. Gráfica de un ensayo DMA y modos de cálculo de la Tg	45
Figura 3.28. Modo de deformación en viga a tracción	45
Figura 3.29. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento de fluidos.....	47
Figura 3.30. Esquema de la configuración del accesorio de platos paralelos	48
Figura 4.1. Micrografías SEM de PMMA procesado con el valor de alta SME, a) Un ciclo b) Tres ciclos	50

Figura 4.2. Micrografías SEM de PMMA+1%GO procesado con el valor de alta SME, a) Un ciclo b) Tres ciclos.....	51
Figura 4.3. Micrografías SEM de PMMA+1%GO-LI procesado con el valor de alta SME, a) Un ciclo b) Tres ciclos	51
Figura 4.4. Micrografías SEM de PMMA+1%GO-LI procesado con el valor de baja SME, a) Un ciclo b) Tres ciclos	51
Figura 4.5. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO.....	53
Figura 4.6. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO-LI procesadas con alta SME	53
Figura 4.7. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO-LI procesadas con baja SME	54
Figura 4.8. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+1%GO-LI obtenido en tres ciclos consecutivos con, a) Alta SME b) Baja SME.....	54
Figura 4.9. Difractogramas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en, a) Un ciclo b) Tres ciclos.	55
Figura 4.10. Difractogramas correspondientes a cada una de las muestras preparadas	56
Figura 4.11. Difractogramas de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados en, a) Un ciclo; b) Tres ciclos	57
Figura 4.12. Espectros FTIR del PMMA puro y de los nanocomposites preparados en un ciclo de extrusión	58
Figura 4.13. Espectros FTIR del PMMA puro y de los nanocomposites preparados en tres ciclos de extrusión	58
Figura 4.14. Espectro FTIR del residuo final producido en la degradación del PMMA puro a 420°C.....	59
Figura 4.15. Mecanismo propuesto de eliminación de grupos laterales en PMMA.....	59
Figura 4.16. Espectros Raman de los nanocomposites preparados en, a) Un ciclo; b) Tres ciclos	60
Figura 4.17. Espectros Raman de las distintas nanofases utilizadas y de los nanocomposites preparados en: a) Un ciclo; b) Tres ciclos	61
Figura 4.18. DSC de las muestras de PMMA puro y nanocomposites obtenidos con, a) Un ciclo y b) Tres ciclos	62
Figura 4.19. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados con, a) Un ciclo y b) Tres ciclos	63
Figura 4.20. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en, a) Un ciclo y b) Tres ciclos	65
Figura 4.21. Variación del módulo de pérdida con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos	66
Figura 4.22. Variación del factor de disipación ($\tan\delta$) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos..	66
Figura 4.23. Variación del módulo de almacenamiento con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos..	68
Figura 4.24. Variación del módulo de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos..	69

Figura 4.25. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos..	70
Figura 4.26. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA puro en función del número de ciclos de extrusión.....	71
Figura 4.27. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras de PMMA puro en función del número de ciclos de extrusión	72
Figura 4.28. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO, en función del número de ciclos de extrusión.....	72
Figura 4.29. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras de PMMA+1%GO, en función del número de ciclos de extrusión.....	73
Figura 4.30. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO obtenido con alta SME, en función del número de ciclos de extrusión	
Figura 4.31. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras del nanocomposite PMMA+1% GO-LI obtenido con alta SME, en función del número de ciclos de extrusión.....	74
Figura 4.32. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO obtenido con baja SME, en función del número de ciclos de extrusión	74
Figura 4.33. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras del nanocomposite PMMA+1% GO-LI obtenido con baja SME, en función del número de ciclos de extrusión.....	75
Figura 4.34. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase	76
Figura 4.35. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase.....	76
Figura 4.36. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase	77
Figura 4.37. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase	77
Figura 4.38. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con baja SME, en función del contenido de nanofase	78
Figura 4.39. Variación de la viscosidad compleja (\square) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con baja SME, en función del contenido de nanofase	78

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Técnicas comunes usadas en la síntesis del grafeno	4
Tabla 3.1. Propiedades del PMMA (CES 2010 Edupack)	18
Tabla 3.2. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.....	21
Tabla 3.3. Características técnicas de la extrusora TwinLab 10 mm	25
Tabla 3.4. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos.....	27
Tabla 3.5. Características del DSC 822e de Mettler Toledo	33
Tabla 3.6. Características de la termobalanza.....	34
Tabla 3.7. Características técnicas DMA Q800	35
Tabla 3.8. Valores de SME obtenidos em la extrusión de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites	38
Tabla 4.1. Muestras seleccionadas para la caracterización de los nanocomposites	49
Tabla 4.2. Resultados de los análisis EDX de las muestras seleccionadas.....	52
Tabla 4.3. Números de onda y relación de intensidades de los espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados.....	61
Tabla 4.4. Propiedades térmicas de las muestras de PMMA puro y sus nanocomposites	62
Tabla 4.5. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados en un solo ciclo de extrusión	64
Tabla 4.6. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados en tres ciclos de extrusión consecutivos.....	64

Índice

Agradecimientos.....	i
Abreviaturas y Símbolos	ii
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	vi
1. Introducción	1
1.1. Nanocomposites poliméricos	2
1.2. Nanoestructuras de carbono.....	2
1.3. Grafeno y derivados como refuerzo de polímeros	3
1.4. Líquidos iónicos	6
1.4.1. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos.....	7
1.5. Nanocomposites reforzados con grafeno	8
1.6. Métodos de preparación de nanocomposites	9
1.7. Procesado de nanocomposites mediante extrusión.....	10
1.8. Propiedades de los nanocomposites de grafeno	11
1.8.1. Propiedades térmicas	12
1.8.1.2. Estabilidad térmica.....	12
1.8.1.3. Temperatura de transición vítrea	12
1.8.2. Propiedades dinámico-mecánicas	13
1.8.3. Propiedades reológicas	13
2. Objetivos.....	15
3. Materiales, equipos y procedimiento experimental.....	17
3.1. Materiales	17
3.1.1. Polimetilmetacrilato	17
3.1.1.1. Propiedades del polimetilmetacrilato	17
3.1.2. Óxido de grafeno.....	18
3.1.3. Nanofase híbrida GO-LI.....	20
3.2. Equipos.....	20
3.2.1. Equipos para la preparación de muestras	20
3.2.1.1. Balanza de precisión.....	20
3.2.1.2. Molino ultracentrífugo.....	21
3.2.1.3. Estufa de vacío.....	22
3.2.1.4. Cámara de acondicionamiento	22
3.2.1.5. Línea de micro-extrusión.....	22
3.2.1.5.1. Configuración del tornillo	26
3.2.1.5.2. Bañera de enfriamiento.....	28
3.2.1.5.3. Equipo auxiliar.....	29
3.2.2. Equipos para caracterización y análisis	30
3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30

3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	30
3.2.2.3. Difractómetro de rayos X	31
3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR).....	32
3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman	32
3.2.2.6. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	33
3.2.2.7. Termobalanza (TGA)	34
3.2.2.8. Analizador dinámico-mecánico (DMA).....	34
3.2.2.9. Reómetro	36
3.3. Procedimiento experimental	37
3.3.1. Preparación de las distintas mezclas de polímero.....	37
3.3.2. Extrusión de las muestras de PMMA y de sus distintos nanocomposites	38
3.3.3. Caracterización de las muestras extruidas seleccionadas	39
3.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
3.3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	40
3.3.3.3. Difracción de rayos X (XRD).....	41
3.3.3.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	42
3.3.3.5. Espectroscopía Raman	42
3.3.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	43
3.3.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA)	43
3.3.3.8. Propiedades dinámico-mecánicas	44
3.3.3.9. Propiedades reológicas	46
4. Discusión de resultados	49
4.1. Caracterización de los nanocomposites	49
4.1.1. Análisis del estado de la dispersión por técnicas microscópicas	49
4.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	50
4.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	52
4.1.2. Difracción de rayos X.....	55
4.1.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	57
4.1.4. Espectroscopía Raman	60
4.1.5. Propiedades térmicas	62
4.1.6. Propiedades dinámico-mecánicas	63
4.1.7. Propiedades reológicas	68
5. Conclusiones.....	79
6. Bibliografía.....	81

1. Introducción

Los materiales han tenido y siguen teniendo una gran importancia para diversas aplicaciones tecnológicas que mejoran nuestra calidad de vida. Los principales avances en el progreso de la sociedad están estrechamente relacionados con los distintos materiales utilizados a lo largo de la historia, desde la edad de piedra hasta la era del silicio.

Además, dada la demanda en la mejora de las propiedades de estos materiales, existe una necesidad continua de investigar nuevos materiales que satisfagan nuevos requisitos. El procedimiento de crear materiales novedosos no se podría llevar a cabo sin entender la relación que existe entre las estructuras y las propiedades de los materiales existentes. Es por este motivo por el que uno de los enfoques más eficientes para crear nuevos materiales compuestos sea la combinación de dos o más elementos acordes a los requerimientos exigidos [1, 2].

Los polímeros poseen una serie de propiedades que los convierten en uno de los materiales más utilizados en la actualidad. Su bajo precio, su fácil procesado, la amplia disponibilidad, la baja densidad, la infinidad de estructuras poliméricas posibles y el amplio espectro de propiedades específicas que presentan (conductores y aislantes, flexibles y rígidos, transparentes y opacos, impermeables y permeables, etc.) lo convierten en materiales útiles en múltiples aplicaciones.

La ciencia biomédica y la investigación en ingeniería han logrado importantes avances en los últimos años, debido a sus contribuciones en aplicaciones relacionadas con la salud [3]. Varios dominios, como la medicina restaurativa y la odontología protésica, se benefician del interés de los grupos de investigación en la constante búsqueda de materiales no tóxicos biocompatibles, con buenas propiedades mecánicas y alta resistencia al desgaste [4].

La restauración de la función oral y masticatoria usando una prótesis removible es esencial para mejorar la calidad de vida de una población que envejece continuamente [5]. Sin embargo, un problema clínico muy frecuente en todo el mundo es la alta fracturabilidad que presentan este tipo de prótesis.

En el campo de los poliméricos de ingeniería, el polimetacrilato de metilo (PMMA) es un polímero termoplástico que se utiliza en muchas aplicaciones debido a su baja densidad, alta claridad óptica, alta rigidez, facilidad de procesamiento, así como su excelente resistencia química y a la radiación ultravioleta [6].

El PMMA se ha integrado en numerosas aplicaciones, tales como dispositivos médicos, reemplazo de vidrio, partes automotrices, etc. [7, 8]. Durante más de 80 años, las dentaduras postizas se han fabricado con PMMA y se sigue usando comúnmente debido a su alta disponibilidad, bajo costo, estética aceptable y versatilidad con respecto a la conformación y biocompatibilidad. Sin embargo, el PMMA es un material polimérico quebradizo que tiene una baja tenacidad a la fractura, lo que limita sus usos [9].

Su tenacidad y algunas de sus propiedades biológicas pueden incluso mejorarse mediante el ajuste químico. En este sentido, incorporando varios aditivos, como nanopartículas de óxido de circonio, nanopartículas de plata y nanopartículas de platino, estos pueden desempeñar una acción fungicida, reduciendo la colonización bacteriana y la formación de biopelículas en la prótesis, mejorando la salud bucal.

Aún con esta previsión, la Ciencia de los Polímeros tiene que resolver todavía importantes retos, como son el fenómeno de adhesión, el control de la química de superficies e interfases y el compromiso de sostenibilidad con el medio ambiente, para lo que se deben encontrar nuevas fuentes de obtención de los polímeros.

En los próximos años los materiales poliméricos tendrán grandes oportunidades tecnológicas en áreas como la Energía, Medio Ambiente, Salud y Transporte. Con el fin de conseguir generar “cero residuos” en el año 2030, se está investigando el empleo de polímeros naturales biodegradables como el almidón, la celulosa y el ácido poliláctico (PLA), para la fabricación de envases.

1.1. Nanocomposites poliméricos

Los nanocomposites poliméricos son materiales multifásicos formados por una o más matrices poliméricas y algún refuerzo nanométrico que tenga 1, 2 o las 3 dimensiones por debajo de 100 nm. Normalmente los materiales compuestos incluyen matrices poliméricas debido a su facilidad de procesado. Los nanorrellenos son utilizados debido a su gran área específica, la cual mejora la interfase entre la matriz y el relleno, consiguiendo unas propiedades superiores sin necesidad de utilizar grandes cantidades de refuerzo.

Si bien en las últimas décadas se ha producido una gran expansión en la investigación relacionada con nuevos nanocomposites de diversos polímeros, en los próximos años se prevé un mayor interés en el desarrollo de estos materiales [10-17], con la expectativa de mejorar la estabilidad térmica, la resistencia mecánica, el comportamiento tribológico y la resistencia a la degradación de las matrices poliméricas mediante la adición de nanofases de carbono, ya sean en estado puro, modificadas o funcionalizadas [18-26].

En este sentido, los nanorrellenos basados en el carbono, como el grafeno, el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono desempeñan un papel muy prometedor debido a sus propiedades estructurales y funcionales, tales como la alta relación de aspecto, alta resistencia mecánica, alta resistencia eléctrica, etc. [27].

En los próximos años 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. Además, se desarrollarán nuevos nanocomposites de matriz polimérica para su empleo masivo en el transporte (aeronáutica, trenes, automoción...), en sistemas para la producción de energía (aerogeneradores) o en aplicaciones biomédicas [28].

1.2. Nanoestructuras de carbono

Actualmente, el carbono en su estado de valencia cero es uno de los elementos que más se investiga debido a su habilidad única de formar enlaces covalentes C-C para diferentes hibridaciones (sp , sp^2 , sp^3) [29]. Este hecho permite la existencia de una gran variedad de alótropos del carbono tales como diamante, grafito, nanotubos de carbono y grafeno, entre otros, [30]. Estas nanoestructuras de carbono se muestran en la Figura 1.1.

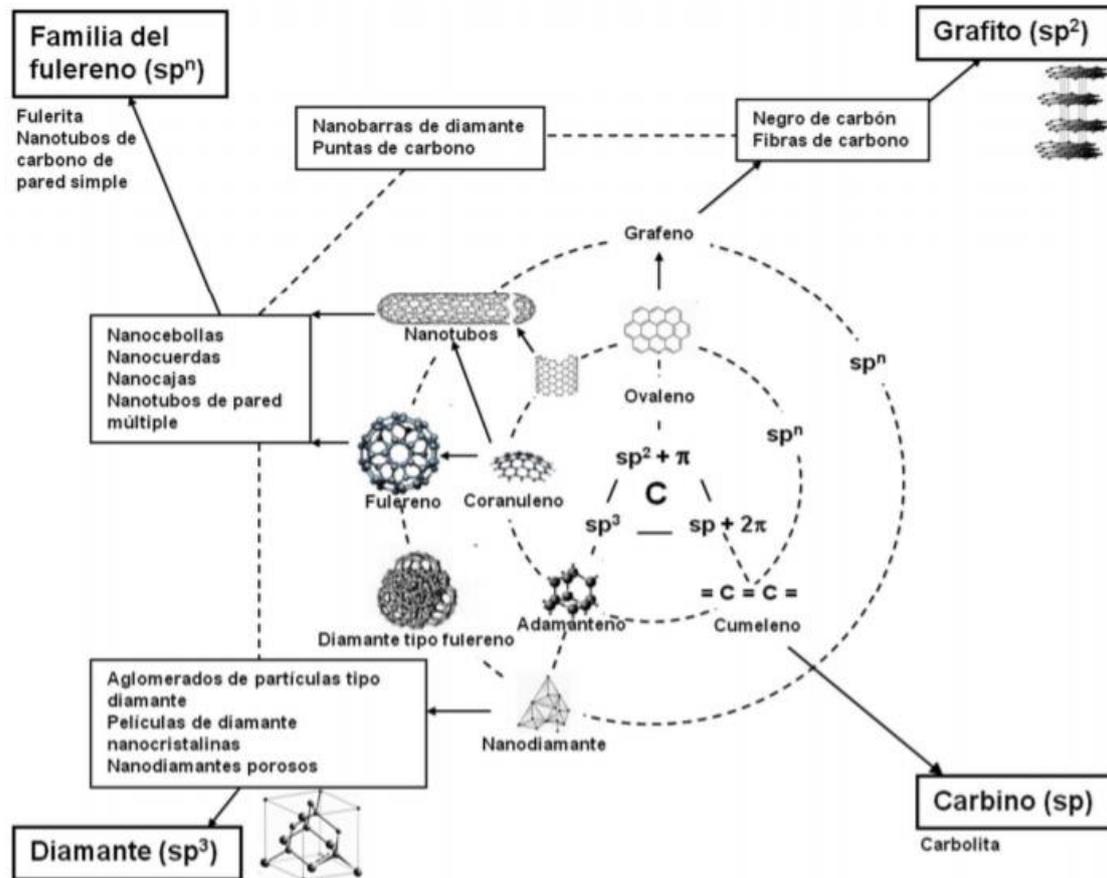


Figura 1.1. Clasificación de las nanoestructuras del carbono según su estado de hibridación [30].

Las diferentes formas alotrópicas del carbono obedecen a las distintas ordenaciones espaciales de sus orbitales en los distintos tipos de hibridación. Estos alotropos del carbono tienen propiedades muy diferentes, desde las extremadamente duras estructuras 3D de los cristales de diamante las cuales contienen átomos de carbono tetraédricos sp^3 , hasta el grafito, alotropo blando formado por láminas (hojas 2D) que contiene átomos de carbono unidos por fuertes enlaces covalentes (orbitales sp^2), unidas por fuerzas débiles de Van der Waals.

Las propiedades térmicas, mecánicas o eléctricas que presentan estas nanoestructuras de carbono están directamente relacionadas con su estructura, de manera que partiendo de un mismo material se pueden obtener diferentes nanomateriales óptimos para ser utilizados en numerosas aplicaciones.

Las características únicas de las nanoestructuras de carbono pueden mejorar considerablemente el comportamiento de los materiales compuestos con respecto a las matrices poliméricas.

1.3. Grafeno y derivados como refuerzo de polímeros

El grafeno está formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , dando lugar a una estructura hexagonal plana o de panal de abeja, como normalmente se define.

Desde que se aisló por primera vez en 2004 por Novoselov y Geim [31], el grafeno ha generado un gran interés entre la comunidad científica debido a que presenta unas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas excepcionales [32-34], lo que lo convierte en un material ideal para una gama de aplicaciones que incluyen sensores, baterías, supercondensadores, almacenamiento de hidrógeno y nanorefuerzos de matrices metálicas y poliméricas [35, 36].

Sin embargo, a pesar del interés académico e industrial [37, 38] que ha despertado, para conseguir la integración del grafeno como relleno en las matrices poliméricas para formar nanocomposites avanzados y multifuncionales, se han de resolver los problemas de la distribución homogénea y de la unión interfacial entre el grafeno y la matriz

El grafeno posee una combinación de propiedades únicas como es un elevado valor del módulo elástico (≈ 1 TPa), una resistencia a la tracción de (130 ± 10 GPa), una elevada conductividad térmica (entre $1500-5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), una excelente conductividad eléctrica ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y una elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente ($200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), entre otras.

Otras propiedades destacables del grafeno son, su reducido espesor ($0,34 \text{ nm}$), una relación de aspecto extremadamente alta ($>10^4$) y una elevada flexibilidad. Además, tiene un fuerte carácter hidrófobo y es completamente impermeable a los gases.

A pesar de estas asombrosas propiedades, el principal inconveniente que presenta el grafeno es su tendencia a aglomerarse debido a elevadas fuerzas de Van der Waals. De hecho, el grafeno muestra baja dispersabilidad tanto en disolventes orgánicos como acuosos.

En la Tabla 1.1 se presentan diferentes métodos de síntesis de grafeno, incluyendo algunas ventajas y desventajas de los mismos.

Tabla 1.1. Técnicas comunes usadas en la síntesis de grafeno

Técnicas de producción	Ventajas	Desventajas
Exfoliación mecánica.	Hojas de grafeno de gran tamaño y sin modificar	Producción en pequeña escala
CVD (Chemical Vapor Deposition)	Gran tamaño y elevada calidad	Alto coste y complejo proceso de transferencia
Crecimiento epitaxial de grafeno en SiC	Gran área de grafeno puro	Pequeña escala
Oxidación/reducción de GO	Hojas de grafeno con algo de oxidación, aceptable para producción en masa	Defectos: contaminación potencial
Apertura de nanotubos de carbono (CNTs)	El tamaño está controlado mediante la elección del nanotubo inicial.	Materia prima cara.
Exfoliación no covalente de grafito en disolvente con o sin surfactantes	Producción de suspensiones estables de grafeno con pocas capas.	Contaminación con surfactantes o con disolventes de alto punto de ebullición.

Para obtener el grafeno que se emplea como nanorrefuerzo de matrices poliméricas, es necesario modificar el grafeno para obtener óxido de grafeno que presenta mayor solubilidad en las matrices poliméricas, la mayoría de ellas de carácter hidrofílicas.

El método más utilizado consiste en la exfoliación y reducción del óxido de grafito, que a su vez se prepara por la oxidación del grafito [18, 39] según los distintos métodos que se muestran en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Esquema de los distintos métodos de oxidación del grafito [18].

De todos estos métodos descritos, el más popular es el método de Hummers [40], que utiliza KMnO₄ y NaNO₃ como agentes oxidantes para la oxidación del grafito en presencia de H₂SO₄ concentrado. El método consiste en la oxidación de los dobles enlaces de las láminas gráficas con ácidos y oxidantes fuertes que rompan los enlaces C=C sp² de la estructura, produciendo su oxidación y dando lugar a la formación de grupos hidroxilo, epóxido, carboxilo, entre otros (Figura 1.3).

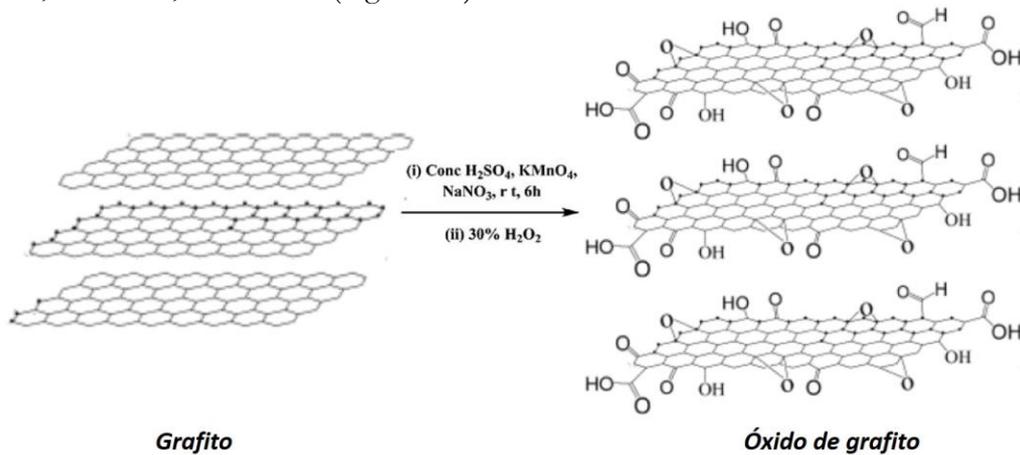


Figura 1.3. Esquema del método Hummers.

La exfoliación posterior del óxido de grafito en agua [41] o en solventes orgánicos polares [42, 43] mediante sonicación, permite la producción a gran escala de óxido de grafeno (GO). Como se puede comprobar en el esquema de la estructura propuesta (Figura 1.4), las láminas de óxido de grafeno contienen numerosos grupos funcionales oxigenados, tales como grupos hidroxilo, carboxilo, epóxido y grupos carbonilo, que proporcionan sitios de anclaje para la funcionalización covalente o no covalente [44].

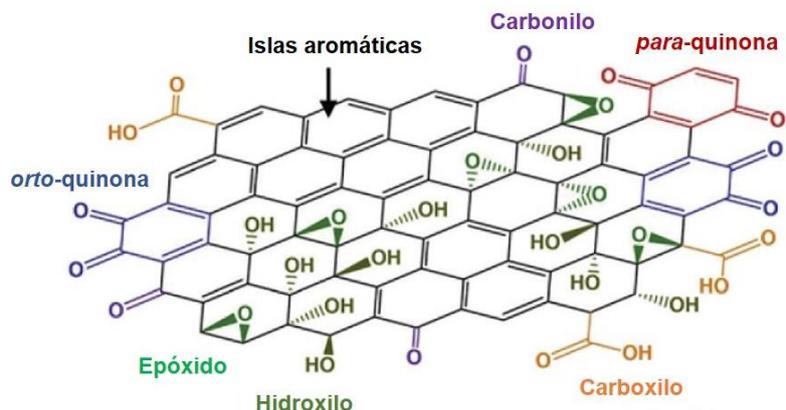


Figura 1.4. Esquema de la estructura química propuesta para el óxido de grafeno.

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 [45-48].

El óxido de grafeno presenta un área superficial de 2630 m²/g [49], un módulo de Young de (0,208 ± 0,023 TPa) [50], una resistencia a la tracción de (76,8 ± 19,9 MPa) [50], una conductividad térmica de 2000 W m⁻¹K⁻¹ [51], una conductividad eléctrica de 10⁻¹ (S/cm) [52] y una movilidad electrónica a temperatura ambiente entre 2 y 200 (cm²/V·s) [53].

1.4. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son sales fundidas [54] formadas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y muestran una combinación única de propiedades tales como su baja volatilidad, no inflamabilidad y su alta estabilidad térmica [55-57], lo que permite su uso en una amplia variedad de aplicaciones.

Se han usado comúnmente como compuestos adecuados para favorecer la compatibilidad de mezclas de polímeros [58-60], como agentes de (nano) estructuración de polímeros y copolímeros fluorados [61, 62], como iniciadores no convencionales de sistemas reactivos epoxídicos [63], así como tensioactivos o plastificantes de diferentes polímeros [64-66].

Trabajos recientes han demostrado las ventajas del empleo de los LIs como plastificantes de polímeros sintéticos y de origen biológico. Así, se ha comprobado la capacidad plastificante de los LIs derivados de imidazolio en el almidón. En concreto el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio reduce significativamente la temperatura de transición vítrea del almidón termoplástico, lo que ayuda en su procesamiento en estado fundido [66].

Rahman et al, también han demostrado que los LIs derivados de amonio, imidazolio y fosfonio pueden ser una alternativa a los plastificantes tradicionales de PVC, ya que dichos compuestos tienen una alta tasa de difusión (es decir, mejor lixiviación y resistencia a la migración) [65].

Con respecto a los polímeros amorfos que son vítreos a temperatura ambiente, Scott et al. han comprobado la capacidad de los LIs derivados de imidazolio para inducir deformación plástica en PMMA. De hecho, uno de los agentes plastificantes convencionales utilizados en PMMA (el dioctil ftalato, DOP) tiene una estructura molecular estructura parecida al catión imidazolio, esto es, un anillo aromático con cadenas de alquilo saturadas [67, 68].

La capacidad de los LIs para modificar, dispersar y funcionalizar [69] nanofases carbonosas (nanotubos de carbono y grafeno) ha dado lugar a una nueva familia de nanofluidos [70] y nanomateriales avanzados basados en polímeros [71].

1.4.1. Funcionalización del grafeno mediante líquidos iónicos

Como se ha comentado anteriormente, un desafío clave para la producción de nanocomposites poliméricos es conseguir una dispersión apropiada del grafeno en las matrices poliméricas [72]. El grafeno es difícil de dispersar en polímeros ya que las láminas de grafeno, además de no tener grupos funcionales reactivos en su superficie, tienden a agregarse debido a su alta área superficial específica, y las interacciones de van der Waals y π - π [34, 73, 74]. Por lo tanto, la modificación de la superficie del grafeno para mejorar su compatibilidad con la matriz es ampliamente estudiada, siendo el óxido de grafeno (GO) un foco principal de investigación [75].

El óxido de grafeno (GO), al contener grupos oxigenados en los planos basales y a lo largo de los bordes podría ser un nanorrelleno eficaz en las matrices polimérica, aunque esta nanofase también se aglomera y las interacciones interfaciales entre las hojas de GO y la matriz son débiles.

Una estrategia efectiva para evitar estos inconvenientes que presenta el GO 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). Esto generalmente se puede lograr mediante enlaces de hidrógeno o funcionalización covalente [24, 76].

Zhou et al. [77], han demostrado que las láminas de grafeno pueden dispersarse en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio a través de la funcionalización no covalente. Yang et al. [78] han utilizado grafeno funcionalizado con líquido iónico como nanorefuerzo de una matriz de PMMA polimerizada in situ, observando una mejora en la conductividad eléctrica, en la estabilidad térmica y en el módulo de almacenamiento, con respecto al polímero puro.

Fang et al. [79] han descrito el efecto de los LIs en la reología de los nanocompuestos de PMMA con nanotubos de carbono, mostrando el efecto de los LIs en la mejora de la dispersión de los nanotubos en la matriz de PMMA.

Recientemente, Sanes et al. [80] han demostrado el buen rendimiento tribológico e incluso el comportamiento de autoreparación de una resina epoxi modificada mediante la adición de altos contenidos de líquido iónico con bajas concentraciones de grafeno puro o grafeno modificado previamente por líquido iónico.

Dado el alto grado de dispersión que se consigue con el empleo de los líquidos iónicos, el óxido de grafeno modificado por LI se postula sin duda, como el refuerzo más interesante para preparar nuevos nanocomposites poliméricos. La mayoría de los estudios realizados

hasta la fecha se centran en aplicaciones electroquímicas [81], pero es necesario investigar también los efectos reforzantes de estas nanofases modificadas por LIs en las distintas matrices poliméricas.

1.5. Nanocomposites reforzados con grafeno

El número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha crecido exponencialmente durante los últimos años. El premio Nobel obtenido en física en 2010 por el aislamiento del grafeno atrajo la atención de toda la comunidad de investigación de materiales e incluso propició la aparición de nuevos grupos de investigación.

En la Figura 1.5, se muestra cómo el número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno ha experimentado un crecimiento exponencial durante los últimos años, desde unos pocos registros en el año 2008 a más de mil trescientos en el último año 2018.



Figura 1.5. Número de publicaciones sobre nanocomposites poliméricos basados en grafeno desde 2006.
Fuente: Web of Science

Estudios anteriores sobre la incorporación de grafeno en nanocomposites han demostrado que se obtienen importantes mejoras en las propiedades mecánicas y en la conductividad eléctrica de estos composites [82]. De la misma forma, estos nanocomposites también mejoran la estabilidad térmica y la actividad electroquímica.

Sin embargo, como ocurre con otros nanorrefuerzos, las mejoras en las propiedades finales del nanocomposite solo se conseguirán cuando el grafeno se disperse homogéneamente en la matriz polimérica y además, este grafeno debe introducirse en una escala suficiente para que sus propiedades influyan en la matriz.

Son numerosos los trabajos realizados sobre nanocomposites poliméricos reforzados con GO que utilizan polímeros hidrófilos, como el poli (óxido de etileno) (PEO) [83, 84] o el poli (alcohol vinílico) (PVA) [85-87]. También se han producido nanocomposites con GO

utilizando polímeros hidrófobos, como el poliestireno (PS) [25, 88] y el poliuretano (PU) [89, 90].

En el caso del poli (metacrilato de metilo), se han utilizado distintos métodos para mejorar la dispersión del GO en la matriz de PMMA, como modificar químicamente la superficie del GO para hacerla compatible con PMMA [91, 92]; mezclar el PMMA en una solución acuosa de GO, de modo que los nanocomposites puedan ser moldeados en solución [93] o bien mediante la polimerización in situ del PMMA en presencia de GO [94-96].

Además del empleo de las nanofases puras derivadas del grafeno, como es el GO, existe un gran interés entre la comunidad científica por utilizar rellenos híbridos que constan de una fase basada en grafeno y una segunda nanofase. El empleo de estas nanofases híbridas como rellenos intenta mejorar las propiedades finales de las matrices poliméricas.

Al combinarse las distintas nanofases se pueden obtener ciertas ventajas en el producto final, ya que sus propiedades pueden ser mejoradas debido a efectos aditivos o sinérgicos entre las nanofases.

Resultados recientes han demostrado que las capas GO y los nanotubos de carbono pueden combinarse mediante interacciones π - π . Yang y col. [97], han utilizado nano - plaquetas de grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple como aditivos en la preparación de nanocomposites de resina epoxi. Los nanotubos de carbono inhiben la agregación de nano-plaquetas de grafeno y, como resultado, los nanocomposites reforzados con la nanofase híbrida muestran propiedades mecánicas y térmicas mejoradas con respecto a aquellos que contienen un solo nanorrelleno de carbono.

También, recientemente Jyoti et al. [98], han comprobado la mejora que se produce en las propiedades dinámico-mecánicas de los nanocomposites de ABS que contienen una nanofase híbrida compuesta por GO y nanotubos de carbono pared múltiple.

Para concluir este apartado hay que destacar que, como se ha comentado con anterioridad, una práctica común para evitar el problema de la aglomeración del óxido de grafeno (GO), es la modificación de la superficie mediante la adición de un líquido iónico [78].

La sinergia entre los líquidos iónicos y los nanorrellenos ha demostrado previamente su eficacia en trabajos realizados por distintos grupos de investigación [99-102], de manera que una de las líneas más novedosas de aplicación del grafeno sea el desarrollo de nanocomposites poliméricos híbridos con grafeno y líquidos iónicos.

1.6. Métodos de preparación de nanocomposites

Los nanocomposites poliméricos basados en el grafeno presentan mejoras importantes en sus propiedades, que normalmente no se pueden conseguir con polímeros convencionales. Sin embargo, las propiedades finales de estos nanocomposites dependen fuertemente de las condiciones de proceso utilizadas en su obtención [103].

La efectividad de estas mejoras está directamente relacionada con el grado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica, lo que hace que este sea el factor más importante en la fabricación de los nanocomposites.

La elección del método de preparación de los nanocomposites poliméricos basados en el grafeno depende de su polaridad, peso molecular, hidrofobicidad, funcionalización superficial del grafeno y de los grupos reactivos del polímero, del grafeno y del disolvente. Entre los métodos más utilizados para preparar estos nanocomposites están el método de mezcla en disolución [104-106], el método de mezcla en fase fundida [107, 108], el método de polimerización in-situ [19, 109-112] o bien una combinación de estos.

El método de mezcla en disolución es el más utilizado para preparar nanocomposites poliméricos basados en grafeno. El proceso consiste en mezclar el grafeno con la matriz del polímero con la ayuda de un disolvente adecuado y consta de tres etapas. En una primera etapa se dispersa la nanofase de grafeno en un disolvente adecuado, posteriormente se mezcla con el polímero (a temperatura ambiente o temperatura elevada) y por último se recupera el nanocomposite mediante la evaporación del disolvente.

Aunque con este método, rápido y fácil de aplicar, se consigue una elevada distribución y dispersión de las nanofases, presenta como inconvenientes el uso de grandes cantidades de disolventes y los problemas de agregación que aparecen durante las etapas de mezcla y la posterior evaporación del disolvente [25, 113].

El método de polimerización in-situ implica la incorporación de la nanofase durante la polimerización del monómero para mejorar la dispersión entre ambas fases. La principal ventaja de este método es que permite que los monómeros presentes dentro y fuera de las capas intermedias de grafeno, al polimerizar promuevan su exfoliación eficiente en hojas individuales en la matriz polimérica [114].

En el presente trabajo se ha utilizado el método de mezcla en fase fundida, reconocido como el más práctico ya que tiene un bajo coste y una elevada simplicidad lo que facilitaría una producción a gran escala para aplicaciones comerciales. Es un proceso libre de disolventes, por tanto respetuoso con el medio ambiente y que además no requiere de la instalación de una línea dedicada a la fabricación de polímeros.

En este método simplemente se mezcla el polímero fundido con el grafeno o el grafeno modificado (en forma de polvo) bajo condiciones de alta velocidad de cizalla a través de, en nuestro caso, una micro-extrusora de doble usillo corrotante.

Aunque numerosas matrices termoplásticas se han modificado mediante la adición de nanorrellenos de grafeno [36, 84], solo unas pocas [85-87] utilizan el proceso de mezcla fundida sin ningún paso previo de mezcla de los componentes en solución.

1.7. Procesado de nanocomposites mediante extrusión

La manera más sencilla de procesar polímeros termoplásticos es la extrusión ya que permite fundir fácilmente el material, aportando un alto valor de energía durante un corto espacio de tiempo. Gracias a la energía generada por la fricción y al suministro de calor, el polímero en polvo se reblandece, funde y se fuerza a salir a través de una boquilla.

Como hemos mencionado anteriormente, las propiedades finales del nanocomposite dependen del grado de homogeneidad y dispersión del nanorrefuerzo en el material y a una adecuada adhesión interfacial. Con una buena dispersión del nanorrefuerzo en la matriz

polimérica, se pueden obtener grandes mejoras en las propiedades de los nanocomposites, con contenidos muy bajos de nanofase.

A pesar de ser la técnica más interesante para la preparación de nanocomposites poliméricos que contienen nanorrellenos como nanoarcillas, nanotubos de carbono o grafeno, apenas se ha estudiado la influencia de los parámetros del proceso de extrusión en las propiedades finales de los materiales obtenidos [115-126].

Bien es sabido que la calidad de la dispersión de la nanofase en la matriz polimérica va a depender principalmente de la extrusora y de la configuración del tornillo. Largos tiempos de residencia proporcionan una mejor dispersión mientras que con altas velocidades de cizalla se favorece la exfoliación. También es importante tener en cuenta el lugar por el que se introduce la carga.

A la hora de preparar los nanocomposites poliméricos con las nanofases carbonosas es necesario conocer el perfil de temperaturas óptimo que se debe establecer en cada caso y la ventana de procesabilidad del polímero para el perfil de temperaturas propuesto. Esta ventana de procesabilidad se construye a partir de los valores de energía mecánica específica (SME) que se calcula en función de las distintas variables de extrusión.

Por tanto, la energía mecánica específica (SME) que se define como la energía mecánica que se transfiere al material, por unidad de masa, durante la extrusión [117], es una magnitud que se utiliza para establecer la influencia de los parámetros de extrusión (temperatura, velocidad de rotación del tornillo, velocidad de flujo, velocidad de alimentación, etc.) sobre la dispersión de los nanorrellenos en los nanocomposites poliméricos.

Domenech et al. [117] han resaltado la importancia que tiene la SME en el procesamiento mediante fusión y su relación con la estructura final y las propiedades de los materiales preparados. En particular, una SME elevada puede optimizar la microextrusión de los nanocomposites en equipos de doble tornillo. Las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros extruidos están relacionadas con los valores de la SME.

1.8. Propiedades de los nanocomposites de grafeno

Como se ha comentado, existe un gran interés académico e industrial en obtener nuevos nanocomposites mediante la incorporación de una pequeña cantidad de grafeno o sus derivados en una matriz polimérica. Estudios experimentales y numéricos han confirmado que las propiedades de estos nanocomposites mejoran considerablemente.

Sin embargo, tales mejoras dependen en gran medida de las morfologías de los nanocomposites obtenidos, que dependen a su vez de diversos factores, como el método empleado para su obtención, el tipo de matriz, el tipo de nanofase de grafeno, su porcentaje añadido y su relación de aspecto.

Se debe tener en cuenta que mientras que algunas condiciones de proceso son buenos para una propiedad pueden no ser adecuados para otras. De esta manera, el GO funcionalizado en superficie normalmente mejora las propiedades mecánicas de los nanocomposites obtenidos, pero reduce de manera considerable sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, es necesario optimizar de forma adecuada las diferentes condiciones de proceso para obtener nanocomposites con las propiedades mejoradas.

1.8.1. Propiedades térmicas

En la última década se han realizado numerosos estudios sobre las propiedades térmicas de diferentes nanocomposites poliméricos, a fin de conocer fundamentalmente la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea, la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica de los mismos.

La incorporación del grafeno a las matrices poliméricas consigue que, gracias a su estructura y su elevada estabilidad térmica, se mejore significativamente la estabilidad térmica y la degradación a la llama de los nuevos nanocomposites. La mejora en las propiedades térmicas se puede atribuir a la favorable relación de aspecto, a su geometría 2D, a su rigidez y a la baja resistencia interfacial en la matriz polimérica.

Sin embargo, la conductividad térmica no mejora tanto como la conductividad eléctrica, debido a que los defectos y grupos funcionales residuales en su estructura limitan su conductividad térmica intrínseca y la resistencia térmica interfacial.

1.8.1.2. Estabilidad térmica

Si los comparamos con los metales, los polímeros tienen un coeficiente de expansión térmica elevado. Al añadir ciertas nanofases como nanotubos de carbono o nanoarcillas se 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.

Wang et al. [127] investigaron la expansión térmica en nanocomposites de matriz epoxi con grafeno, observando su coeficiente de expansión térmica (CTE). Los resultados mostraron que la adición de grafeno disminuía el CTE de los composites, aumentando el efecto conforme aumentaba la carga de grafeno. El CTE de estos nanocomposites disminuyó hasta cerca del 32% para una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica para un 5% de carga de grafeno.

En estudios similares se ha observado que la estabilidad térmica de nanocomposites PMMA/grafeno es superior a la del PMMA puro [105].

1.8.1.3. Temperatura de transición vítrea

Los rellenos pueden ser un impedimento para el movimiento de las cadenas del polímero debido a la interacción interfacial entre el polímero y el relleno [128]. Los factores que influyen en la T_g son el tamaño, la preparación y las medidas de la muestra y las dimensiones de las nanopartículas incluyendo también la estructura química de los polímeros.

La interacción del relleno con la superficie determinará la magnitud del cambio de la T_g . Las superficies de las nanofases que tienen fuertes interacciones con el polímero dan lugar a un aumento en su T_g . Las plaquetas de grafeno con una elevada relación de aspecto, alta rugosidad superficial y que están bien dispersos en el polímero conducen a un compuesto con mayor T_g .

Fang et al. [129] realizaron un injerto de grafeno en PS para su modificación y posteriormente fue añadido a la matriz del PS. Sus resultados indicaron que la T_g mejoró en 15°C siendo el contenido de grafeno modificado del 12% en peso.

El tipo de polímero utilizado también afecta a la manera en que varía la T_g , esto es, si aumenta, disminuye o se mantiene. Por ejemplo, en un estudio realizado por Rittigstein et al. [130] se demuestra que la sílice nanosférica utilizada en las diferentes matrices aumentó su T_g con PVP, disminuyó su T_g con PMMA y se mantuvo inalterada con PS.

Ramanathan et al. [72] han conseguido un aumento de 30°C en el valor de la T_g en nanocomposites de PMMA modificados con tan solo un 0,05% en peso de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas.

1.8.2. Propiedades dinámico-mecánicas

Las propiedades dinámico-mecánicas tienen una gran importancia para los nanocomposites poliméricos. Estas propiedades dependen de la forma, del tamaño, de sus lazos con la matriz y también de la orientación en la misma.

Para investigar acerca del comportamiento mecánico de los nanocomposites se utiliza el análisis dinámico-mecánico (DMA). Mediante este análisis se determina el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), el factor de pérdida y la temperatura de transición vítrea (T_g) [131].

Se han publicado varios estudios sobre las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites poliméricos. Recientemente, Jyoti et al. [98] han descrito la mejora en las propiedades dinámico-mecánicas de nanocomposites de ABS basados en nanofases híbridas de óxido de grafeno con nanotubos de carbono de pared múltiple.

El refuerzo híbrido mejora las deficiencias de aglomeración y los problemas de apilamiento que presentan los nanocomposites preparados con las nanofases simples, lo que redundará en una mejora en sus propiedades dinámico-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 de ABS modificados con nanotubos o rGO.

1.8.3. Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de los nanocomposites poliméricos dependen de la estructura y morfología de las nanofases dispersas, de la interacción de las nanofases con la matriz polimérica y del método y condiciones empleadas en la preparación.

Los estudios reológicos son particularmente relevantes en el caso de los materiales procesados por fusión [79, 132] ya que sus resultados están relacionados tanto con la posible degradación de la matriz como con el grado de dispersión de los nanorrellenos añadidos. 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.

Por tanto, la determinación de las propiedades reológicas permite cuantificar el grado de dispersión de las nanofases en muestras de nanocomposites poliméricos durante los procesos de transformación en continuo [123].

Fang et al [133] han investigado el efecto de la adición de líquidos iónicos sobre la dispersión de los nanotubos de carbono y sobre las propiedades reológicas y eléctricas de nuevos nanocomposites de PMMA, demostrando que la adición de los mismos mejora significativamente la dispersión de los nanotubos en la matriz de PMMA, lo que conduce a una disminución en el umbral de percolación reológica y a un aumento de la conductividad eléctrica de los nanocomposites obtenidos.

2. Objetivos

1. Obtener muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) puro y de nanocomposites de PMMA reforzados con un 1% en peso, bien de óxido de grafeno puro (GO) o de una nanofase híbrida de óxido de grafeno (GO) modificado con líquido iónico (LI), mediante microextrusión con un perfil de temperaturas y dos valores de Energía Mecánica Específica (SME) empleados en estudios previos del grupo de investigación.
2. Obtener las mismas muestras anteriores utilizando los mismos parámetros de extrusión, pero realizando tres ciclos de extrusión consecutivos.
3. Realizar la caracterización completa de todas las muestras de polímero puras y de los distintos nanocomposites, procesados bien en uno o tres ciclos.
4. Determinar las propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y reológicas de las muestras obtenidas, en ambos casos.
5. Estudiar la influencia de las nanofases (pura e híbrida), de las condiciones de proceso (SME) y del número de ciclos de extrusión, sobre las propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y reológicas, tanto en las muestras de PMMA puro como de los nanocomposites obtenidos.

3. Materiales, equipos y procedimiento experimental

3.1. Materiales

En este trabajo se han preparado, caracterizado y estudiado las propiedades de nuevos nanocomposites de polimetilmetacrilato (PPMA) mediante la dispersión de una nanofase pura (GO) y una híbrida (GO-LI) utilizando una micro-extrusora de doble husillo corrotante

3.1.1. Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) es uno de los termoplásticos más utilizados en ingeniería debido a sus propiedades físicas y mecánicas y a su bajo coste de producción. Se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo (Figura 3.1) 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.

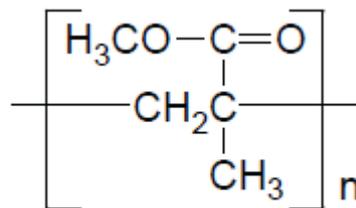


Figura 3.1. Estructura del PMMA.

En la industria del plástico, la presentación más frecuente es en forma de granza, para emplearla directamente en el proceso de inyección o extrusión. En forma de granza, el acrílico es un material higroscópico, 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.

Recientemente se están utilizando para el PMMA nuevos diseños, colores y acabados que extienden sus posibles aplicaciones a sectores muy diversos: Iluminación, protecciones en maquinaria, industria del automóvil, industria óptica, señalización y piscinas, instrumentación médica y botellas de cosméticos, entre otras. Este plástico se diferencia de los demás especialmente por su fácil moldeo, su mayor transparencia y su posible reparación en caso de rayaduras superficiales. Sus ventajas son muchas, pero las que lo diferencian del vidrio son su menor fragilidad, menor peso y mayor transparencia.

3.1.1.1. Propiedades del polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA), es un material amorfo y 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 aproximadamente del 92%, de ahí que sean muy utilizadas en la construcción de instrumentos ópticos como lentes, prismas, lupas y fibras ópticas.

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

En cuanto a la solubilidad del PMMA, ésta es similar a la de otros polímeros amorfos. Así, es 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 3.1 refleja las principales características del PMMA.

Tabla 3.1. Propiedades del PMMA (CES 2010 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, $\Omega \cdot m$	$3,3 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16}$
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, $\mu m/mm^{\circ}C$	90 - 162
Máxima temperatura de servicio, °C	44 - 56

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

3.1.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) utilizado para su incorporación a la matriz polimérica y preparar los nuevos nanocomposites, lo fabrica y comercializa Avanzare Innovación Tecnológica, S.L (España). De las calidades que dispone Avanzare, los óxidos de grafeno y sus grados parcialmente reducidos son los más fáciles de compatibilizar con las matrices termoplásticas, de ahí que se haya 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 3.2).



Figura 3.2. Estructura del GO utilizado.

El espectro obtenido mediante microscopía Raman de una muestra de este óxido de grafeno se muestra en la Figura 3.3.

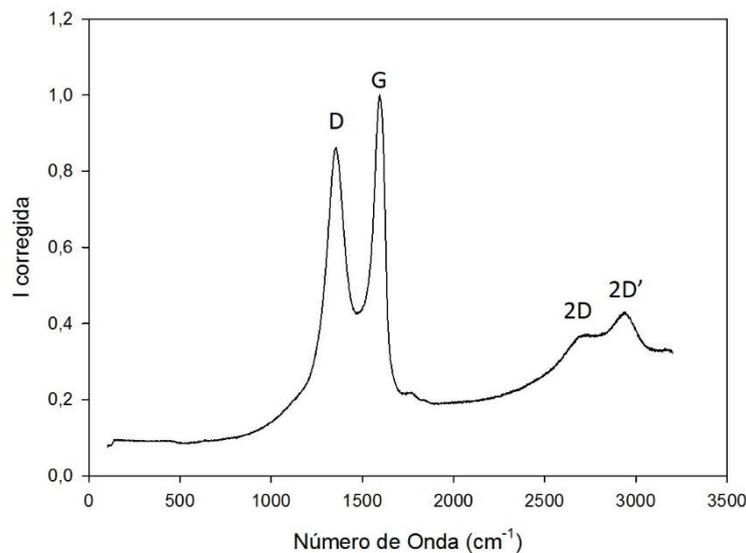


Figura 3.3. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado.

En el espectro se observa la denominada banda G a 1582 cm⁻¹ y 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 sp³ unidos a grupos funcionales con oxígeno favorecen el desorden y el pliegue de las monocapas.

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 sp² para el GO utilizado.

3.1.3. Nanofase híbrida GO-LI

Además del óxido de grafeno comercial (GO) se la utilizado una nanofase híbrida de GO-LI que se obtiene mediante la modificación del óxido de grafeno con el líquido iónico (LI) tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio ([OMIM]BF₄). Este líquido iónico es una sal que contiene un catión de tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su estructura se muestra en la Figura 3.4.

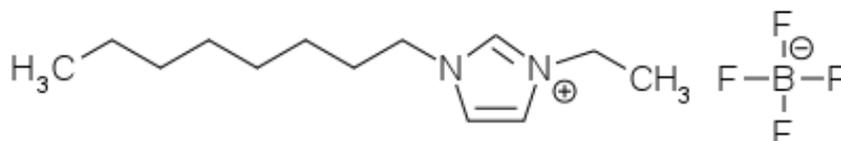


Figura 3.4. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF₄.

El líquido iónico presenta una temperatura de fusión de -82 °C, una temperatura de descomposición de 417 °C, una densidad (20 °C) de 1,12 g/cm³ y una viscosidad (20 °C) de 0,20 Pa s.

Tanto el método de preparación de esta nanofase híbrida (GO-LI), como su caracterización están descrito en un trabajo publicado recientemente por el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT [134].

3.2. Equipos

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo del presente trabajo se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado según su empleo, ya sea para la preparación de las muestras o en las técnicas de caracterización y análisis.

3.2.1. Equipos para la preparación de muestras

3.2.1.1. Balanza de precisión

El equipo empleado para realizar medidas de masa es la balanza Sartorius Entris224i-1S (Figura 3.5), que tiene un rango de pesada de 220 g con una precisión de 0,0001 g. Está provista de una cámara de pesada acristalada de 230 mm de altura.



Figura 3.5. Balanza de precisión Entris224i-1S de Sartorius.

3.2.1.2. Molino ultracentrífugo

La molienda de la granza se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH (Haan, Alemania), modelo ZM 200, que se muestra en la Figura 3.6.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida 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 3.6. 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 3.2 se resumen las principales características del equipo.

Tabla 3.2. 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 (Figura 3. 7) para el secado de las muestras en polvo, tanto del polímero puro como de las distintas mezclas de los nanocomposites, antes de procesarlas en la micro-extrusora. La potencia nominal de la estufa es de 800 W y permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 200 °C con una precisión de ± 3 °C. Además, tiene la posibilidad de conexión a vacío, con una presión mínima soportada de 0,01 mbar.



Figura 3.7 Estufa de vacío BINDER ATP VD 23.

3.2.1.4. Cámara de acondicionamiento

En el caso del polímero puro (PMMA) y sus nanocomposites, fue necesario estabilizar las probetas a 25 °C y HR 50% durante 24 horas, en una cámara atmosférica SANYO MTH-2200, previamente a su caracterización y a la realización de los ensayos dinámico-mecánicos y reológicos, de acuerdo con la norma ISO 291.

3.2.1.5. Línea de micro-extrusión

Para obtener mezclas homogéneas de los distintos nanocomposites con las nanofases uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se utilizó una micro-extrusora de doble husillo corrotante TwinLab 10 mm de la casa *TwinTech Extrusion Ltd, United Kingdom* (Figura 3.8).



Figura 3.8. Línea de microextrusión TwinLab 10 mm.

La extrusión es un proceso continuo durante el cual, 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.

Dado que los polímeros termoplásticos están constituidos por largas cadenas moleculares (más o menos ramificadas) enredadas, las cuales son sensibles al calor y a los esfuerzos mecánicos, el reto del “*compounding*” consiste en fundir y obtener una mezcla homogénea con el menor aporte de energía posible con el fin de alterar lo mínimo posible las propiedades del material resultante.

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 tres tipos que se diferencian por el grado de entremezclado, el sentido de la rotación (co- o contrarrotantes), por el diseño de los tornillos, por la velocidad máxima de giro del tornillo y por la relación L/D (longitud/diámetro).

La micro-extrusora utilizada es de doble husillo co-rotante entrelazado (Figura 3.9), ya que los tornillos giran en la misma dirección y los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo.

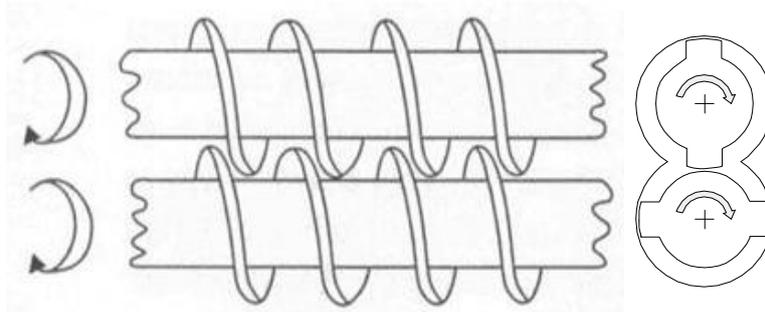


Figura 3.9. Configuración de doble husillo corrotante entrelazado.

De manera general, las extrusoras se construyen de forma modular, estando constituidas por una tolva, por la sección de la camisa, los elementos de los husillos y un sistema atemperador.

Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Se ha utilizado una alimentación del tipo “starve fed” (Figura 3.10), lo que significa que ni la tolva de alimentación ni el husillo en la zona de alimentación están llenos. En este caso, es un pequeño tornillo “feeder” el que controla la alimentación a la máquina, siendo por tanto independiente el caudal de alimentación de la velocidad de giro del husillo.

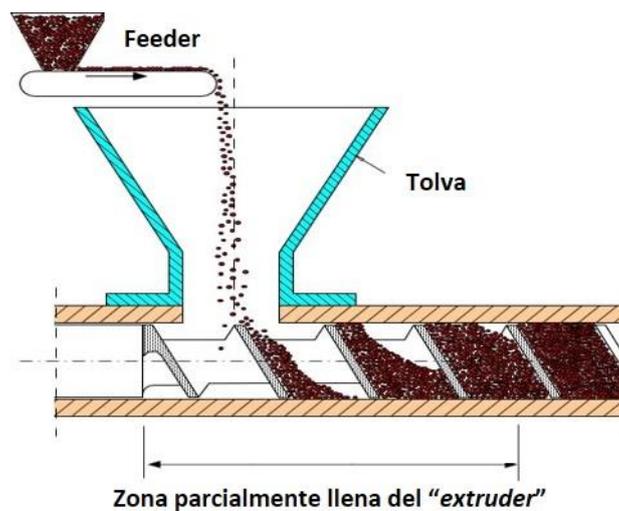


Figura 3.10. Esquema de alimentación tipo “starve fed”.

Con este tipo de alimentación, para un caudal de alimentación constante, la velocidad de giro del husillo puede ir desde un mínimo para que este no se llene en su zona de alimentación hasta el valor máximo que dé la reductora, acoplada al motor del extrusor. A mayor velocidad de giro del husillo, más se vacía este.

En este modo de alimentación, para una velocidad de giro del tornillo constante, el caudal de alimentación puede variar desde la dosificación mínima del alimentador hasta un caudal máximo a partir del cual se llene la zona de alimentación del extrusor. A mayor caudal de alimentación mayor llenado del husillo.

La camisa, además de la zona de alimentación donde se carga el material todavía sólido y empieza su transporte y fundido, cuenta con otras zonas donde se plastifica y mezcla el

material, calefactadas por resistencias eléctricas y refrigeradas a su vez por aire para mantener la temperatura prefijada. 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. La camisa se diseña con una sección rectangular para asegurar un flujo de calor uniforme desde el exterior de la misma hacia el interior.

Los husillos (*extruder*) desempeñan multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello son considerados las piezas clave de la extrusora. Estos husillos son modulares, estando constituidos por un alma o eje, de sección hexagonal o estrellada sobre el que se montan diferentes elementos que van a su vez constituyendo zonas, las cuales dependiendo de la formulación a procesar y de su distancia a la alimentación de la máquina tienen diferentes funciones, determinadas por sus características geométricas. Además, las configuraciones de zonas consecutivas no son independientes, sino que están relacionadas con la anterior y posterior, según las funciones realizadas.

La camisa metálica “*barrel*” donde se aloja el husillo 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.

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 divide 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 3.3 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Tabla 3.3. 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

El motor que incorpora la micro-extrusora suministra la energía necesaria para producir la alimentación del material, parte de su fusión, su transporte y el bombeo a través del cabezal y la boquilla. Trabaja a tensión variable (110/220/230/240 V; 50/60 Hz), y suministra una potencia de 400 W (0,536 HP) para el rendimiento que ofrece el equipo (entre 0,01 y 2 Kg/h). Cabe señalar que esta potencia es muy superior a la recomendada para aplicaciones

donde se precisa un alto requerimiento de mezclado (1 HP por cada 1,3 a 2,3 Kg/h), ya que en el presente trabajo el rendimiento máximo será de unos 0,3 Kg/h.

La micro-extrusora opera desde temperatura ambiente hasta 420°C, y dispone de cinco termopares y dispositivos de calefacción que permitan el control preciso de la temperatura de todas las zonas del cilindro. Cuenta además con un sistema de venteo y de una bomba de vacío para la retirada de los gases volátiles del interior del cilindro de extrusión.

El equipo permite variar con una precisión ($\pm 1,5\%$) el caudal másico de alimentación y las revoluciones del tornillo y cuenta con un sistema de control que permite medir y registrar todos los parámetros clave del proceso de extrusión, tales como: las revoluciones del tornillo, la velocidad de alimentación, las temperaturas de operación en las distintas zonas del cilindro, la presión en la cabeza de la boquilla y el par de giro del tornillo (Figura 3.11).

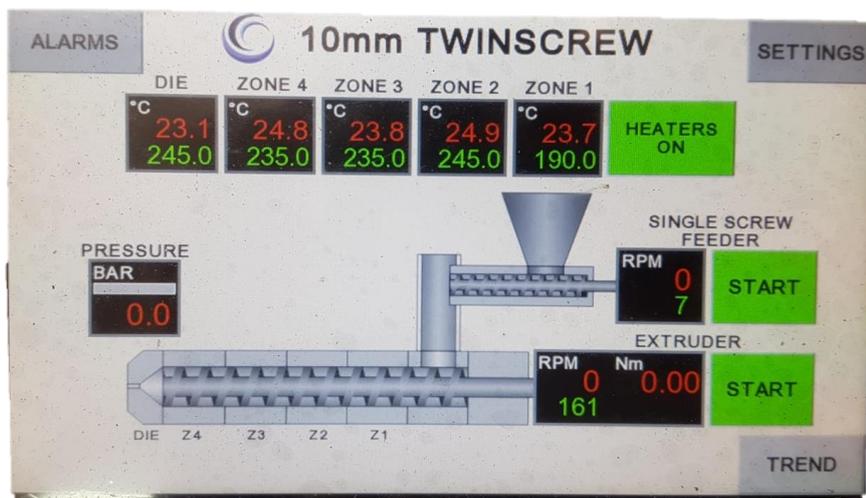


Figura 3.11. Panel de operación de la microextrusora.

3.2.1.5.1. Configuración del tornillo

Como se ha comentado anteriormente, los elementos montados en los husillos son los responsables de impartir las fuerzas de cizalla al polímero y de mezclar y dispersar las cargas y aditivos que se añaden por la zona de alimentación.

En la figura 3.12 se muestra la configuración de los husillos que se ha utilizado en el presente trabajo.



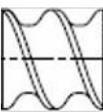
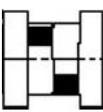
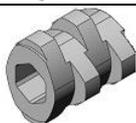
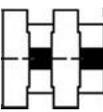
Figura 3.12. Doble husillo corrotante y entrelazado.

Cada uno de los husillos 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. Se distinguen dos clases diferentes de elementos: los elementos estándar o de transporte, construidos como una hélice continua y los elementos mezcladores o también llamados bloques de amasado, construidos como discos individuales. Los elementos de transporte son los verdaderos impulsores del material a través del extrusor. 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 3.4, se muestran los dos tipos de elementos de transporte FS (D/2 y D) con la misma geometría y distintas longitudes y los dos tipos de elementos mezcladores BLOCK (60F y 90A) que tienen la misma longitud y número de discos (4) pero distintos ángulos de inclinación.

Tabla 3.4. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos.

Elementos de transporte (FS)			Longitud (mm)	Número de elementos
D/2			5,4	2
D			10,8	18
Elementos mezcladores (BLOCK)				
4 X 60F			10,8	4
4 X 90A			10,8	2

En la Figura 3.13 se muestra la configuración de los husillos. Como se puede comprobar, la configuración de los husillos se basa en una *primera zona de alimentación* compuesta por un elemento de transporte del Tipo D/2, siete del Tipo D y tres elementos mezcladores. En primer lugar, se monta un elemento del Tipo 4 X 60F 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 4 X 90A de manera que la primera pestaña de este elemento quede a 90° con la última pestaña del elemento anterior. Seguidamente se monta un elemento mezclador del 4 X 60F de manera que la primera pestaña de este elemento quede a 60° con la última pestaña del elemento anterior.

En la *segunda zona de compresión (fusión o transición)* se monta un elemento de transporte del Tipo D/2, cinco elementos del Tipo D, 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 seis elementos de transporte que restan del Tipo D. El último de estos elementos (1D DISCH), es el que presenta una sección circular y no hexagonal, como en el resto.

recirculación de agua termostaticado (Figura 3.14.b), que mantiene el agua 5 °C por encima de la temperatura de contracción.

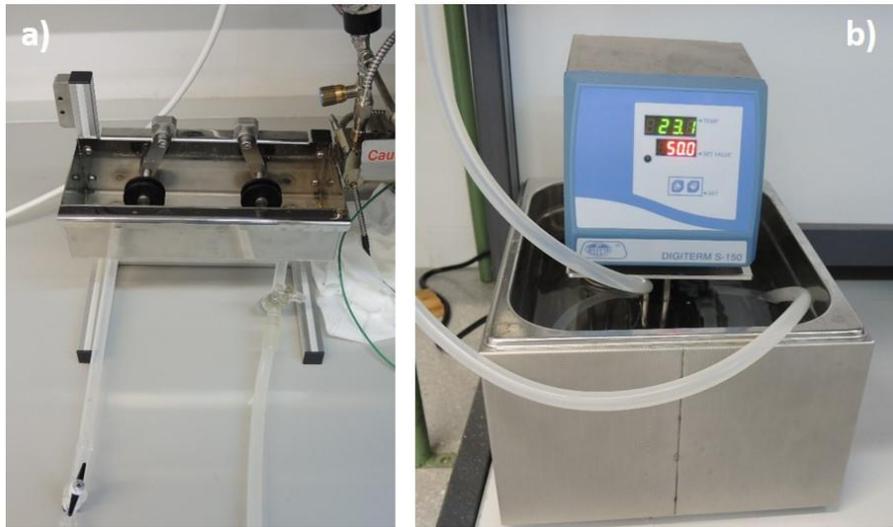


Figura 3.14. a) Bañera de enfriamiento; b) Sistema de recirculación de agua termostaticado.

Una vez se alcanza esta temperatura 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 la temperatura deseada.

3.2.1.5.3. Equipo auxiliar

Una vez el hilo extruido pasa por la bañera de enfriamiento se dirige a un equipo auxiliar que tiene la posibilidad de adoptar distintas configuraciones según las operaciones que se pretendan realizar con dicho hilo, ya que permite su extracción o bien obtener films, pellets o bobinas (Figura 3.15).

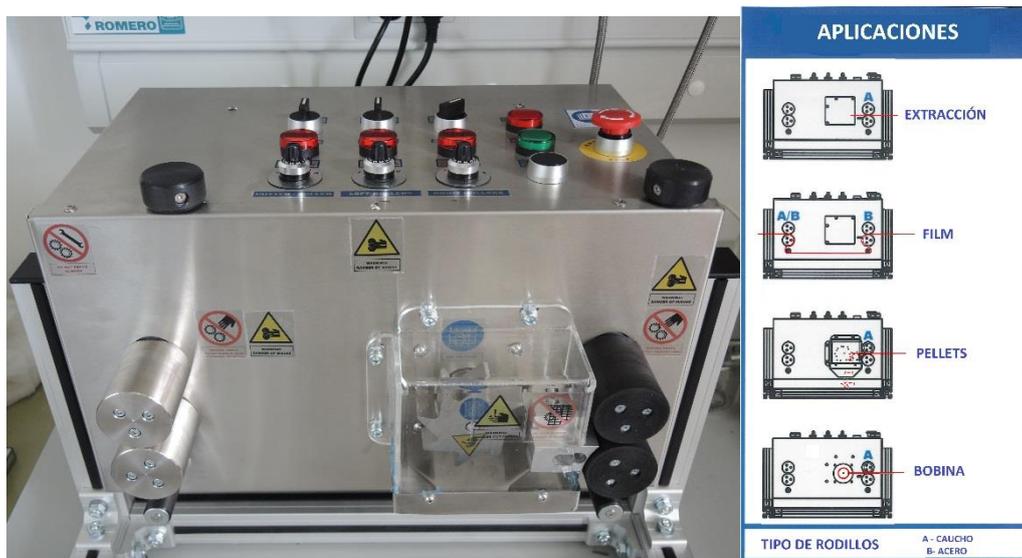


Figura 3.15. Equipo auxiliar para extrusión.

En este trabajo hemos utilizado este equipo para recoger el hilo extruido en forma de bobinas para cada una de las distintas muestras preparadas.

3.2.2. Equipos para caracterización y análisis

3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la observación de las superficies de criofractura de las muestras de PMMA puras y de los distintos nanocomposites preparados con distintas condiciones de proceso se ha empleado el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N (Figura 3.16).

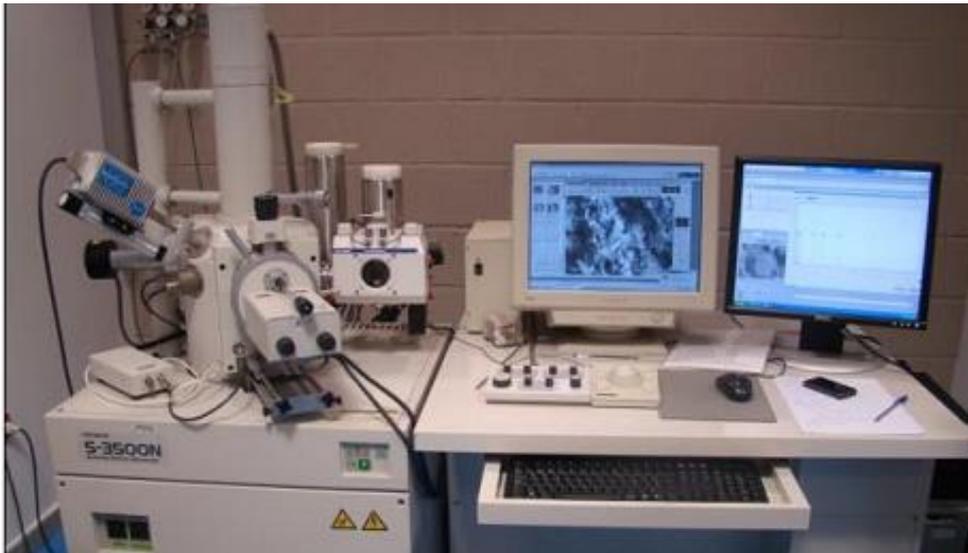


Figura 3.16. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.

Este equipo permite la obtención de imágenes en alto vacío y con presión variable. Para la obtención de imágenes y análisis en muestras no conductoras, es posible trabajar a medio vacío (70 MPa) y obtener imágenes mediante la señal procedente de electrones retrodispersados, mientras que en otros casos es necesario metalizar la muestra con Pt mediante la técnica de *sputter coating* en el equipo SC7610 de Quorum Technologies.

3.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis morfológico de los nanocomposites obtenidos se completó mediante microscopía electrónica de transmisión utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), modelo JEM-2010 de JEOL (Figura 3.17). 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.

Para la obtención de las micrografías se ha empleado la cámara de adquisición de imágenes Gatan modelo Orius SC600 que se encuentra montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes Gatan Digital Micrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.



Figura 3.17. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.

3.2.2.3. Difractómetro de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para determinar el ordenamiento molecular los nanocomposites preparados, se han realizado con el equipo Bruker D8 Advance (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), con radiación $\text{CuK}\alpha$, (Figura 3.18). 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° .

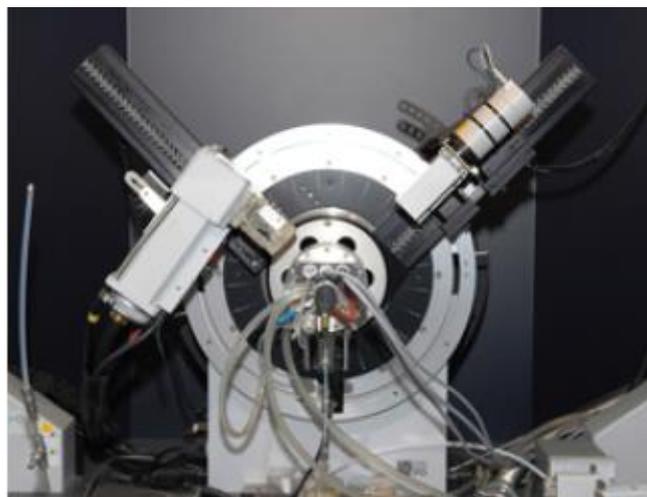


Figura 3.18. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance.

Posee además un generador de rayos X Kristalloflex K 760-80F de 3000 W de potencia, tensión e intensidad de corriente regulables de forma continua entre 20 y 60 kV y 5 y 80 mA, respectivamente, y estabilidad de $\pm 0,001\%$.

3.2.2.4. Espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR)

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700 de Thermo Scientific (Figura 3.19) para caracterizar los nanocomposites obtenidos.



Figura 3.19. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet 5700.

El equipo posee un sistema óptico que emplea el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático generado por el propio mecanismo interferométrico y dispone de una bancada óptica monobloque.

3.2.2.5. Espectrofotómetro Raman

Para determinar la composición química y estructural de los nanocomposites obtenidos, se ha utilizado un microscopio Raman confocal Renishaw in Via (Figura 3.20).



Figura 3.20. Espectrofotómetro Raman confocal Renishaw in Via.

Este equipo posee dos fuentes de excitación, un diodo láser de 785 nm y un láser de argón de 514 nm de Láser-Physics, ambos refrigerados por aire y con potencias de salida de 300 mW y 20 mW, respectivamente.

Además, el microscopio Raman incorpora dos redes de difracción de alta resolución, una de 1200 l/mm para el láser de 785 nm y otra de 1800 l/mm para el láser de 514 nm. También posee dos juegos de lentes intercambiables. En todos los análisis realizados en este trabajo se ha empleado el láser de longitud de onda de 514 nm.

3.2.2.6. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

El calorímetro diferencial empleado para determinar las temperaturas de transición vítrea de las muestras de PMMA puras y modificadas con las distintas nanofases, es el modelo DSC-822e de Mettler Toledo (Figura 3.21).

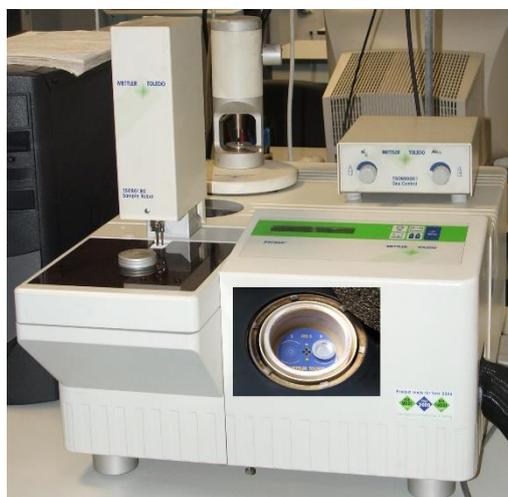


Figura 3.21. DSC 822e de Mettler Toledo con detalle del horno.

Las características principales del equipo se recogen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Características del DSC 822e de Mettler Toledo.

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	

3.2.2.7. Termobalanza (TGA)

Los análisis termogravimétricos realizados en el presente trabajo se han realizado en el equipo TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.22). La termogravimetría sirve para medir la masa de una muestra en función de la temperatura y el tiempo.



Figura 3.22. TGA/DSC 1 HT de Mettler-Toledo.

La termobalanza cuenta con las siguientes características (Tabla 3.6).

Tabla 3.6. Características de la termobalanza.

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	

3.2.2.8. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se ha utilizado un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 3.23), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los nanocomposites preparados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. De este modo, se ha determinado la evolución del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdida (E'') y de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura.

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



Figura 3.23. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments.

En la Tabla 3.7 se muestran sus características técnicas.

Tabla 3.7. 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

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un dispositivo de enfriamiento con gas, lo que permite su funcionamiento en un amplio rango de temperaturas.

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.

3.2.2.9. Reómetro

El equipo empleado para realizar los ensayos reológicos ha sido el reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments (Figura 3.24). El equipo posee un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso del par de torsión.

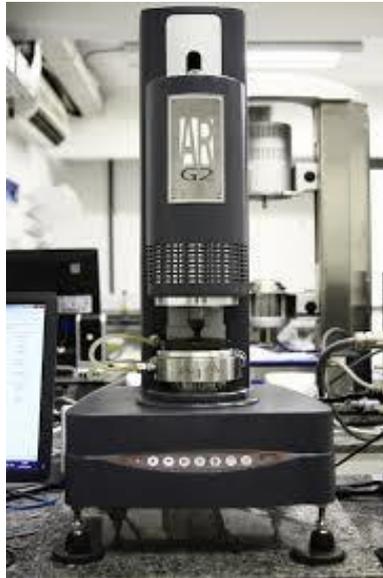


Figura 3.24. Reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments.

Sus características y especificaciones son las siguientes:

- ✓ Capacidad para realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- ✓ Capacidad para realizar estudios de viscoelasticidad de materiales y comportamiento cinético de reacciones de polimerización.
- ✓ Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- ✓ Rango de par de fuerzas en oscilación: $3 \cdot 10^{-6}$ - 200 mN·m.
- ✓ Rango de par de fuerzas en cizalla: 10^{-5} - 200 mN·m.
- ✓ Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN·m.
- ✓ Inercia del motor: $18 \mu\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$.
- ✓ Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- ✓ Rango de velocidad angular en deformación controlada: $1,4 \cdot 10^{-9}$ - 300 rad/s.
- ✓ Rango de frecuencias: $7,5 \cdot 10^{-7}$ - 628 rad/s.
- ✓ Resolución en el desplazamiento: 25 nrad.
- ✓ Tiempo necesario para cambio en la velocidad: 7 ms.
- ✓ Tiempo necesario para cambio en la deformación: 30 ms.
- ✓ Rango de temperatura con plato Peltier: -20 - 200°C.
- ✓ Rango de temperatura con platos calientes: 30 - 400°C.

3.3. Procedimiento experimental

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

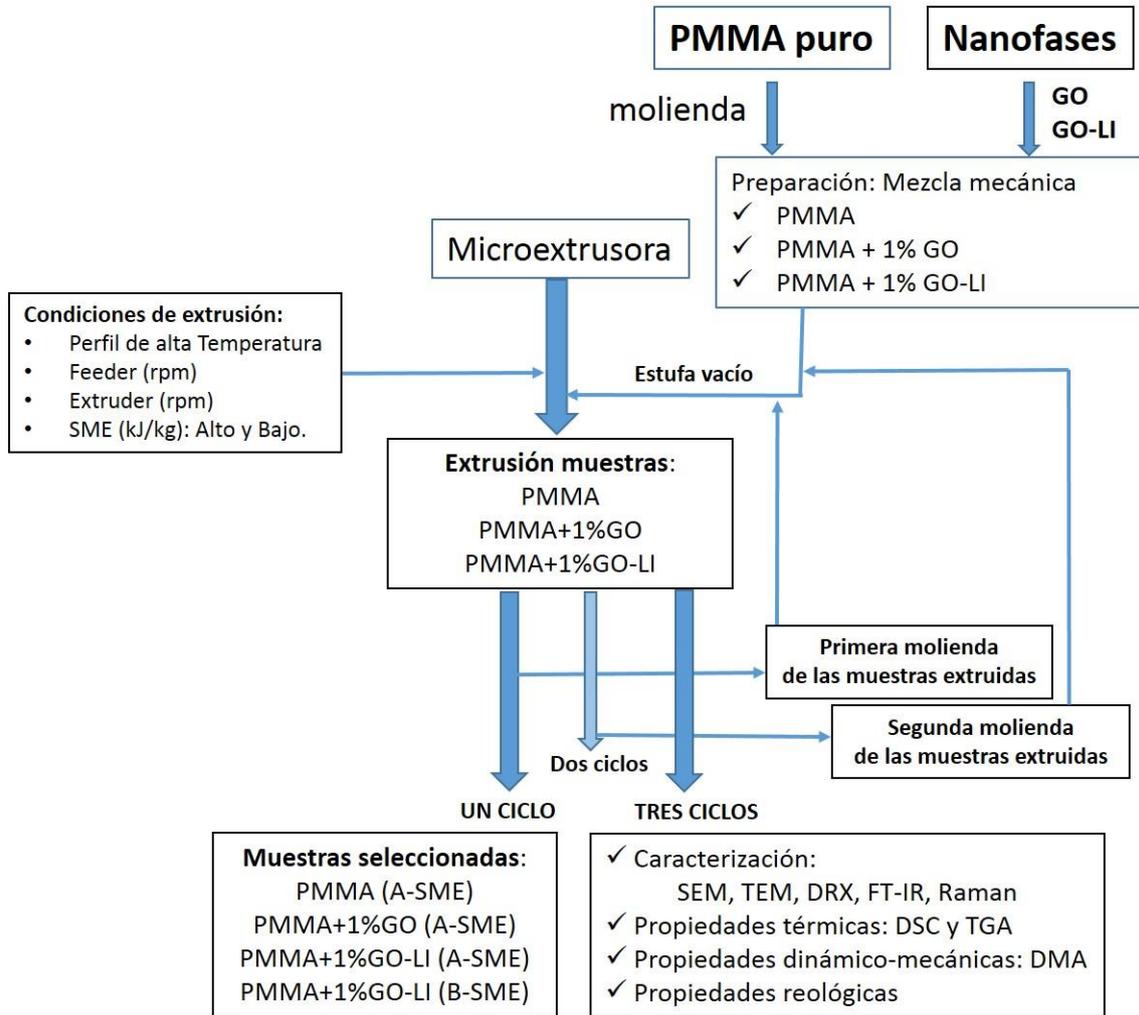


Figura 3.25. Procedimiento experimental.

3.3.1. Preparación de las distintas mezclas de polímero

Para preparar las distintas mezclas de las nanofases con la matriz de PMMA, previamente se realizó la molienda de la granza del polímero puro en el molino ultracentrífugo RETSCH descrito en el Apartado 3.2.1.2.

Una vez obtenido el polímero puro en forma de polvo, se prepararon las distintas mezclas del polímero con el mismo contenido (1% en peso) de las distintas nanofases (GO, y GO-LI) mediante mezcla mecánica. Todas las muestras utilizadas para extrusión se secaron en la estufa antes de procesarlas en la microextrusora.

3.3.2. Extrusión de las muestras de PMMA y de sus distintos nanocomposites

Para la preparación de estas muestras se han utilizados los mismos parámetros de microextrusión que se emplearon en la preparación de muestras de PMMA obtenidas en estudios previos [134]. En concreto, en este trabajo reciente se prepararon muestras de PMMA y de distintos nanocomposites que contenían un 0,5% de ambas nanofases (GO y GO-LI) para estudiar el efecto de dos perfiles de temperatura de extrusión y dos valores específicos de energía mecánica (SME), sobre las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de los distintos nanocomposite preparados.

En el presente trabajo todas las muestras se han extruido utilizando un perfil de temperaturas previamente validado y que se muestra en la Figura 3.26. En la zona de alimentación se ha reducido la temperatura para evitar la fusión del polímero y con ello la formación de tapones en la entrada del material.

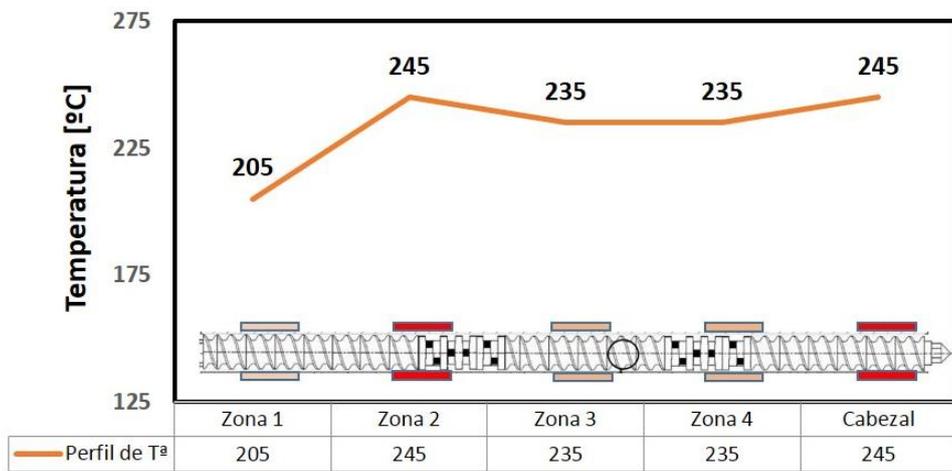


Figura 3.26. Perfil de temperaturas utilizado para la extrusión de PMMA puro y de sus nanocomposites.

En la Tabla 3.8, se muestran los valores de SME (alto y bajo) obtenidos en la extrusión tanto de las muestras de polimetilmetacrilato puro (sin nanofase añadida) como de los nanocomposites de PMMA que contienen un 1% en peso, bien de la nanofase de óxido de grafeno puro o de la nanofase híbrida de óxido de grafeno modificado por líquido iónico (GO-LI), preparados a baja o alta energía mecánica específica.

Tabla 3.8. Valores de SME obtenidos en la extrusión de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites.

Material	Feeder (rpm)	Extruder (rpm)	Torque (N·m)	Presión (bar)	SME (KJ/Kg)
PMMA (B-SME)	7	69	1,79	5,3	719
PMMA (A-SME)	7	189	1,65	10,3	1814
PMMA+1%GO (B-SME)	10	85	2,20	7,2	725
PMMA+1%GO (A-SME)	7	150	2,08	6,8	1815
PMMA+1%GO-LI (B-SME)	10	98	1,92	6,5	730
PMMA+1%GO-LI (A-SME)	7	187	1,66	12	1806

Los valores que aparecen para las velocidades del *feeder* y del *extruder* son los adecuados para conseguir los valores de SME fijados para el PMMA, de acuerdo con la gráfica obtenida con el perfil de temperaturas utilizado, en su ventana de procesabilidad. Como se puede comprobar los valores de SME mínimo (720 KJ/Kg) y máximo (1820 KJ/Kg) coinciden tanto en las muestras de PMMA puro como de los distintos nanocomposites.

Como novedad en este trabajo, además de las muestras preparadas en un solo ciclo de extrusión, se han preparado otras idénticas, es decir con el mismo perfil de temperaturas y los mismos valores de SME, pero realizando tres ciclos de extrusión consecutivos, para estudiar además, el efecto del número de ciclos de extrusión en las propiedades tanto del PMMA puro como de los nanocomposites obtenidos.

Esta estrategia ya ha sido utilizada por Vallés et al. [135] para la preparación de nanocomposites de PMMA con contenidos de 0,5 a 10 % de GO, utilizando una extrusora HAAKE de doble tornillo. En este trabajo introducen en la extrusora la mezcla en forma de polvo y el extruido es nuevamente alimentado durante tres ciclos con el objeto de mejorar la dispersión de la nanofase en el polímero.

Como se puede observar en el esquema del procedimiento experimental, una vez se procesan mediante microextrusión (un ciclo) la totalidad de las muestras con las distintas condiciones de proceso, se reservan muestras de las mismas para su posterior caracterización y determinación de propiedades. El resto de cada una de las muestras extruidas se vuelve a moler y tras su secado en la estufa se vuelven a procesar en la microextrusora. Por último, se procede a la molienda de las muestras extruidas en dos ciclos y tras su secado en estufa se procesan nuevamente en la microextrusora, completando tres ciclos de extrusión consecutivos.

Estas muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites obtenidos tras los tres ciclos se caracterizan mediante distintas técnicas. Además, se determinan sus propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y reológicas, al igual que se hace con las muestras obtenidas en un solo ciclo.

3.3.3. Caracterización de las muestras extruidas seleccionadas

3.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el presente estudio se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el Apartado 3.2.2.1 para realizar la caracterización de las superficies de fractura de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites. Las muestras fueron previamente recubiertas mediante la deposición física de plasma de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón mediante la técnica de *sputter coating* en el equipo SC7610 de Quorum Technologies, que permite controlar el espesor de dicha capa.

3.3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y presenta un importante papel con respecto al análisis morfológico de los polímeros y las nanofases. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general.

Mediante esta técnica se obtiene la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

Cuando incide un haz electrónico sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elástica o inelásticamente, dependiendo respectivamente de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. La proporción de electrones dispersados de forma elástica es directamente proporcional al grosor de la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de W o LaB₆ que emite electrones, que serán acelerados por la elevada diferencia de potencial a que son sometidos (100–1000 kV). El haz de electrones es focalizado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras, la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra. A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente protectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final. Todas las lentes son de naturaleza electromagnética y su potencia se puede controlar variando el voltaje.

La resolución es una ventaja importante de esta técnica. Generalmente, para una sustancia estable en un microscopio operando correctamente, la resolución práctica viene determinada por la aberración cromática debida a la presencia de electrones inelásticos.

Dado que su proporción aumenta de forma exponencial con la cantidad de materia con la que colisiona, el espesor de la muestra es decisivo para obtener buenas imágenes. De hecho, la preparación de muestras hiperfinas (5-100 nm) para TEM constituye la mayor limitación práctica de esta técnica.

La observación de las nanofases embebidas en la matriz de PMMA, se ha realizado en el microscopio JEOL JEM-2010 descrito en el Apartado 3.2.2.2.

Para la preparación de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites se utilizó un ultramicrotomo de la marca RMC, modelo MT XL. Los cortes, de unos 100 nm de espesor, se realizaron con cuchilla de diamante y fueron depositados sobre rejillas de cobre (300 mesh de cuadrícula) recubiertas de una película de polímero Formvar® reforzado con carbono y sin agujeros.

El calibrado de la constante de cámara se realizó con oro (reflexiones características a 4,08; 2,35; 2,04; 1,44, 1,23; 1,18 y 1,02 Å), obteniéndose un valor para $L=80$ cm y para $\lambda=0,00251$ nm (200 kV).

3.3.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica permite obtener el diagrama de difracción de una muestra y la ordenación de sus átomos en el espacio.

Cuando los electrones emitidos por un filamento calentado a temperaturas elevadas se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma que las capas más internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones, se generan rayos X cuya longitud de onda se sitúa entre 10^{-7} y 10^{-11} m. Normalmente se utiliza un ánodo de cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características ($\text{CuK}\alpha$ y $\text{CuK}\beta$) que se pueden separar mediante filtros adecuados.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción.

Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

donde: d_{hkl} es el espaciado de los planos de Miller, θ es el ángulo de incidencia o reflexión, n el número de orden y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada. El conjunto de espaciados cristalográficos permite determinar la celdilla unitaria definida por los parámetros de red.

En los análisis realizados en el difractómetro descrito en el Apartado 3.2.2.3 para caracterizar tanto las muestras de PMMA puro como de los nanocomposites obtenidos, se ha usado la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda=0,154$ nm). Las muestras fueron analizadas para ángulos de 5 a 40° en 2θ , con intervalos de paso de 0,05°, 1 segundo por paso, girando la muestra a 30 rpm.

Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra, se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.3.3.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja.

Aunque la técnica comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio, con número de onda entre 4.000 y 300 cm^{-1} , es la más empleada desde un punto de vista práctico, para determinar la composición molecular y los grupos funcionales presentes en una muestra.

Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación.

Se ha utilizado el espectrómetro FT-IR Nicolet Magna 5700, descrito en el Apartado 3.2.2.4, para la obtención de los espectros de los nanocomposites obtenidos.

Para las muestras estudiadas se ha empleado el accesorio de reflexión total atenuada (ATR), registrándose el espectro en unidades de absorbancia en el rango de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que permite caracterizar los alótropos del carbono ya que proporciona información extremadamente sensible de la estructura geométrica y las uniones entre las moléculas.

Esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 . Una pequeña parte de los fotones incidentes sobre las moléculas “chocan” con ellas llevándolas a niveles energéticos vibracionales o rotacionales superiores no permitidos. La molécula abandona este nivel emitiendo un fotón, pudiéndose dar tres casos:

- La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón emitido es por tanto de la misma energía que el fotón incidente. Se dice que el choque es elástico y da lugar a la dispersión Rayleigh, que para nosotros no es interesante.
- La molécula emite un fotón con menor energía que el incidente quedándose en un estado de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman Stokes.
- La molécula emite un fotón con mayor energía que el incidente, volviendo al estado fundamental desde otro de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman anti-Stokes.

La luz dispersada inelásticamente experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Se ha utilizado el espectrofotómetro Raman Renishaw (Apartado 3.2.2.5) para la caracterización de los nanocomposites obtenidos.

3.3.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico ampliamente utilizada para la caracterización de materiales poliméricos. Mide las diferencias entre el flujo de calor de una pequeña muestra y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura.

Para los nuevos nanocomposites de PMMA preparados con las distintas nanofases se ha determinado la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura a la que se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas pasando el material de un estado vítreo a un estado elastomérico. En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos como el PMMA, la T_g es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base.

Se ha utilizado el calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (Apartado 3.2.2.6), 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 del polímero puro 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.

3.3.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

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.

Las termogravimetrías de las muestras se han realizado con la termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.2.7), 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).

3.3.3.8. Propiedades dinámico-mecánicas

Los ensayos dinámico-mecánicos son ampliamente utilizados 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.

Los ensayos dinámico-mecánicos permiten medir la respuesta de un material cuando se ve sometido a un esfuerzo sinusoidal mientras se aplica un programa de temperatura y como respuesta a este esfuerzo, el material se deforma. Debido a la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos, la onda de carga y la onda de deformación están desfasadas en un ángulo entre 0° (desfase que presentaría un material elástico) y 90° (desfase que presentaría un material viscoso).

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 desfase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g). Este parámetro es un indicador de la energía disipada por el material cuando hay fricción interna o se produce el reordenamiento de sus cadenas.

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 pérdida ($\tan \delta$).

En la Figura 3.27 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. 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'').

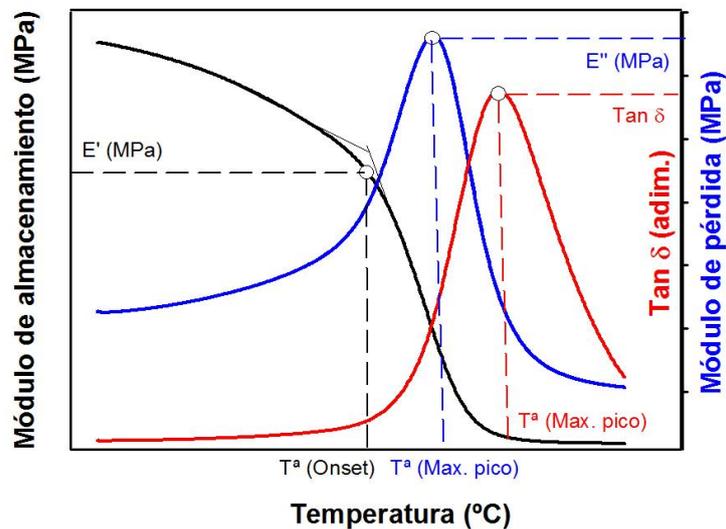


Figura 3.27. Gráfica de un ensayo DMA y modos de cálculo de la T_g .

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga a tracción, mostrado en la Figura 3.28, que se utiliza para films y fibras.



Figura 3.28. Modo de deformación en viga a tracción.

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. 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 la determinación de las propiedades dinámico-mecánicas de las muestras extruidas del polímero puro y de sus correspondientes nanocomposites, se han ensayado muestras de geometría cilíndrica de 1mm de diámetro y 15 mm de longitud, en el modo de deformación de viga a tracción.

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Apartado 3.2.2.8) 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.
- ✓ Escalón de temperatura: 3 °C.
- ✓ Rango de frecuencias: 1Hz.
- ✓ Coeficiente de Poisson: 0,44.

Para cada muestra de polímero (puro o modificado) se han realizado tres ensayos, obteniéndose para cada muestra extruida, 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 pérdida ($\tan \delta$) y la temperatura correspondiente al pico máximo.

3.3.3.9. Propiedades reológicas

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, y estudia la relación entre esfuerzos y deformaciones en los materiales. Mediante esta técnica, se puede estudiar el estado de la dispersión de nanorrefuerzos en nanocomposites.

La relación entre el esfuerzo de cizalla y la deformación que sufre el material viene dada por la ecuación de Newton:

$$\sigma = \mu \frac{d\gamma}{dt}$$

donde:

σ es el esfuerzo de cizalla y se determina como el cociente entre la fuerza aplicada y el área de la lámina (F/A) [Pa].

μ es la viscosidad [Pa·s].

$\gamma = \frac{dx}{dy}$ es la deformación que sufre el material.

$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv_x}{dy}$ es el gradiente de velocidades que se genera en el fluido a lo

largo del espesor del mismo debido al movimiento de la lámina. Se denomina velocidad de deformación o gradiente de cizalla [s^{-1}].

En el proceso de extrusión el movimiento del polímero en el interior de la máquina es debido al movimiento del *extruder* que arrastra al material consigo, produciendo el deslizamiento de unas capas de material sobre otras. La viscosidad de cizalla es, por tanto, representativa del comportamiento del polímero durante el proceso de extrusión.

Cuando a una temperatura y presión dadas, la viscosidad es constante, independientemente de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma, se dice que el fluido es de tipo newtoniano. Los polímeros presentan un comportamiento newtoniano sólo en un intervalo relativamente estrecho de velocidades de cizalla, ya que por lo general, si el tiempo de aplicación de la cizalla es elevado, también sufren desviaciones del comportamiento newtoniano. Estos son factores importantes a tener en cuenta durante el procesado de polímeros. En el caso de fluidos no newtonianos, la viscosidad no es constante y suele denominarse viscosidad compleja y se representa por la letra η^* .

Dado el amplio rango de velocidades de deformación que se aplica en el procesado de polímeros, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido no newtoniano con el gradiente de cizalla. En la Figura 3.29 se representa la variación del esfuerzo de cizalla y de la viscosidad frente al gradiente de cizalla para los distintos tipos de comportamiento de fluidos. Este tipo de curvas se denominan curvas de flujo y son muy usadas para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

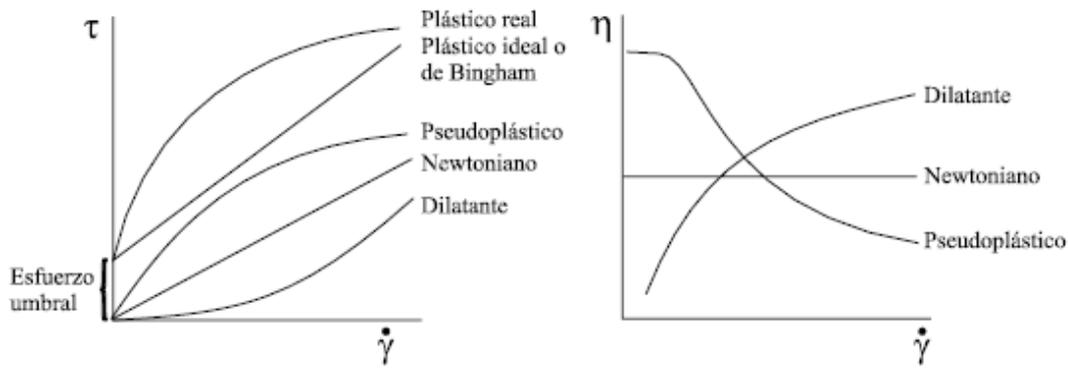


Figura 3.29. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento de fluidos.

Muchos polímeros fundidos presentan un comportamiento pseudoplástico ya que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación, siendo la pseudoplasticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. Esta pseudoplasticidad de los polímeros fundidos se puede explicar por la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y el desenmarañamiento de las mismas.

Para medir la relación entre esfuerzo y la deformación producida en el flujo, se utilizan dispositivos denominados reómetros. Dentro de los distintos tipos de reómetros, el reómetro rotacional es ampliamente utilizado para estudiar la reología de polímeros a bajas velocidades de cizalla.

En este tipo de dispositivos, se pueden realizar ensayos de tipo dinámico, en los que se produce una fuerza torsional oscilante, que da lugar a un esfuerzo oscilante $G(t)$. Dicho esfuerzo provoca una respuesta en el flujo con un desfase δ con respecto a la fuerza de consigna.

De forma análoga a lo que sucede en los ensayos de DMA (Apartado 3.3.3.8) se puede determinar un módulo de torsión complejo.

Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja: $G^* = G' + i G''$ donde la componente real, o módulo de almacenamiento G' , mide la capacidad para almacenar energía y la imaginaria, o módulo de pérdida G'' , mide la energía que se disipa en forma de calor. La relación G''/G' es igual a la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación.

Se ha estudiado el comportamiento reológico de las muestras seleccionadas tras ser procesadas en uno o tres ciclos de extrusión.

Los ensayos se han realizado utilizando el reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments (Apartado 3.2.2.9). Este instrumento puede trabajar con distintas configuraciones para aplicar el movimiento de cizalla sobre el fluido. Se ha utilizado una configuración de platos paralelos de aluminio, calefactados y de 25 mm de diámetro, siguiendo el esquema de la Figura 3.30. Se han utilizado probetas de 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

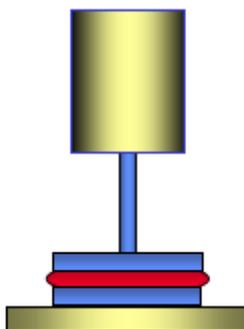


Figura 3.30. Esquema de la configuración del accesorio de platos paralelos.

Uno de los platos es giratorio, mientras que el otro se mantiene en estado estacionario, induciendo una fricción al material fundido. Así se mide el torque ejercido en el plato superior y a partir de este valor se determina la viscosidad compleja (η^*) en (Pa·s) y los valores de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G''), para la caracterización de las muestras.

Las pruebas se realizaron a una amplitud de deformación constante del 1%, a una temperatura constante de 240 °C en un rango de frecuencias angulares entre 0,1 y 200 s⁻¹, (aunque no se determinó la región de viscoelasticidad lineal). Para representar los valores de viscosidad frente al gradiente de cizalla, se utilizó el software de TA Instruments para realizar la transformación de Cox-Merz.

Con esta técnica se puede evaluar tanto la degradación del polímero como la dispersión de las nanofases añadidas [136].

4. Discusión de resultados

En este capítulo de la memoria se discutirá la caracterización y las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de las muestras del polímero puro y de los distintos nanocomposites preparados con las distintas nanofases mediante microextrusión y con distintas condiciones de proceso.

Como ya se ha comentado en el Apartado 3.3.2, las muestras se han preparado en una microextrusora, utilizando un perfil de alta temperatura y dos valores distintos de energía mecánica específica (SME). Además, se han obtenido muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites en un solo ciclo de extrusión o en tres ciclos consecutivos, con el fin de estudiar el efecto del reprocesado en las propiedades finales de las muestras preparadas.

4.1. Caracterización de los nanocomposites

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas, las muestras seleccionadas para su caracterización son las que se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Muestras seleccionadas para la caracterización de los nanocomposites.

Muestras	Descripción
PMMA puro	Alta SME; sin nanofase añadida (Un ciclo)
	Alta SME; sin nanofase añadida (Tres ciclos)
PMMA+1% GO	Alta SME; con 1% de GO (Un ciclo)
	Alta SME; con 1% de GO (Tres ciclos)
PMMA+1% GO-LI	Alta SME; con 1% de GO-LI (Un ciclo)
	Alta SME; con 1% de GO-LI (Tres ciclos)
	Baja SME; con 1% de GO-LI (Un ciclo)
	Baja SME; con 1% de GO-LI (Tres ciclos)

Como se puede comprobar, se ha realizado la caracterización de todas las muestras obtenidas con alta SME, tanto del PMMA puro como de los distintos nanocomposites, y solo de las muestras del nanocomposite que contiene la nanofase híbrida (PMMA+1%GO-LI), obtenida con baja SME.

La caracterización se ha realizado a las muestras procesadas en un solo ciclo y para las reprocesadas (tres ciclos).

4.1.1. Análisis del estado de la dispersión mediante técnicas microscópicas

Como se comentó en el Capítulo 1 de la presente memoria, en los nanocomposites poliméricos es fundamental conseguir una buena dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica que maximice las interacciones interfaciales matriz/nanorrefuerzo, por lo que el método de preparación de estos nanocomposites resulta crucial.

Con el método de mezcla en estado fundido utilizado en el presente trabajo se generan elevados esfuerzos de cizalla para procesar las muestras, con el objetivo de conseguir una

buena dispersión de los distintos nanorrefuerzos en la matriz polimérica. Aunque existen numerosas técnicas para estudiar el estado de dispersión, entre ellas cabe destacar, además del análisis reológico, las técnicas de microscopía SEM y TEM.

El estudio de la dispersión facilitará la interpretación de los resultados observados en las propiedades de los nanocomposites obtenidos, ya que la formación de agregados no sólo puede dificultar el proceso de preparación de los nanocomposites, sino que puede disminuir el efecto de los nanorrefuerzos en la matriz, pudiendo incluso afectar negativamente a ciertas propiedades macroscópicas del material.

4.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Se ha realizado la observación de la sección transversal obtenida mediante fractura criogénica de las muestras seleccionadas. Las micrografías SEM se muestran en las Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4.

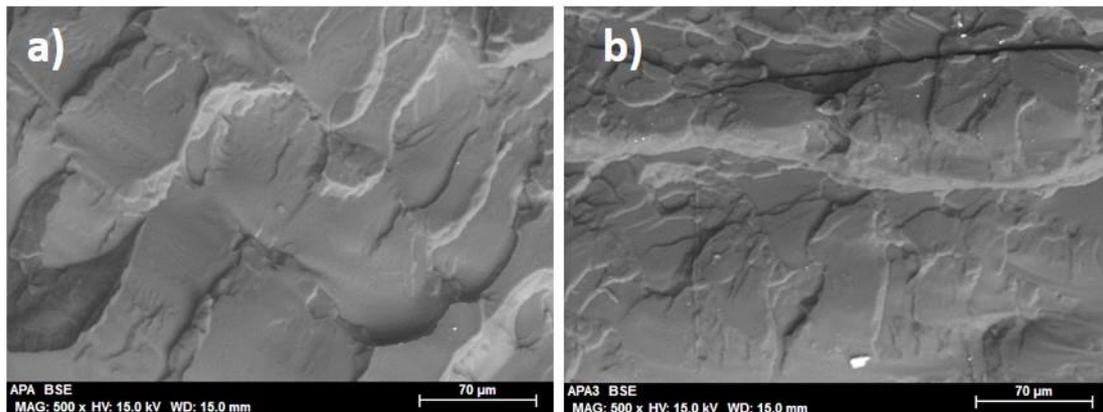


Figura 4.1. Micrografías SEM de PMMA procesado con el valor de alta SME:
a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

Como era previsible, todas las superficies de criofractura presentan una morfología típica de fractura frágil, independientemente del material y de las condiciones de procesado. Así, las superficies de criofractura de PMMA procesado con alta SME, bien en uno o tres ciclos (Figuras 4.1.a y 4.1.b, respectivamente) muestran superficies de fractura frágil sin señales de deformación plástica.

En el caso de PMMA+1% GO (Figuras 4.2), tampoco se aprecia ninguna diferencia entre las superficies de fractura en función del número de ciclos utilizados en la preparación del nanocomposite. En ambos casos, se obtiene una morfología semejante a la de PMMA procesado en tres ciclos (Figura 4.1.b).

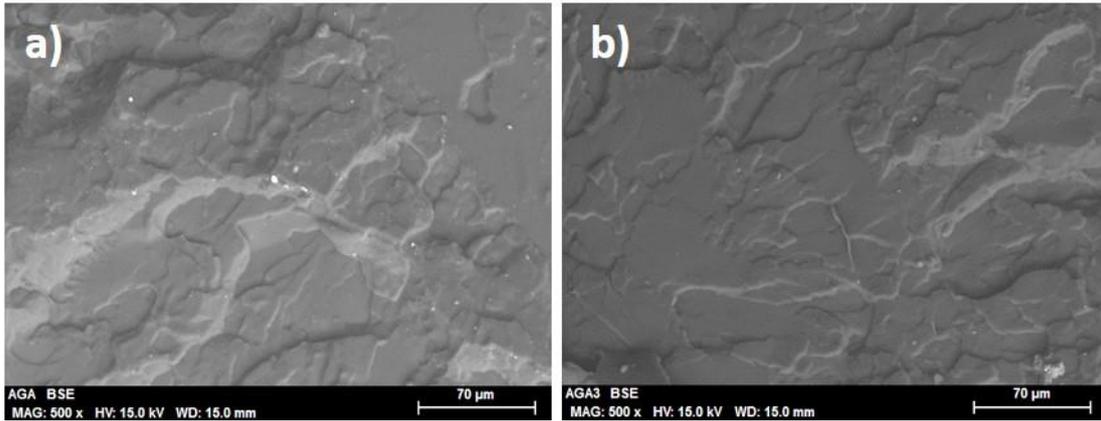


Figura 4.2. Micrografías SEM de PMMA+1% GO procesado con el valor de alta SME:
a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

En el caso de los nanocomposites modificados con un 1% en peso de la nanofase híbrida (GO-LI), tampoco se observan diferencias en las superficies de fractura para los materiales procesados con alta (Figuras 4.3.a y 4.3.b) o baja SME (Figuras 4.4.a y 4.4.b) en uno o tres ciclos de extrusión.

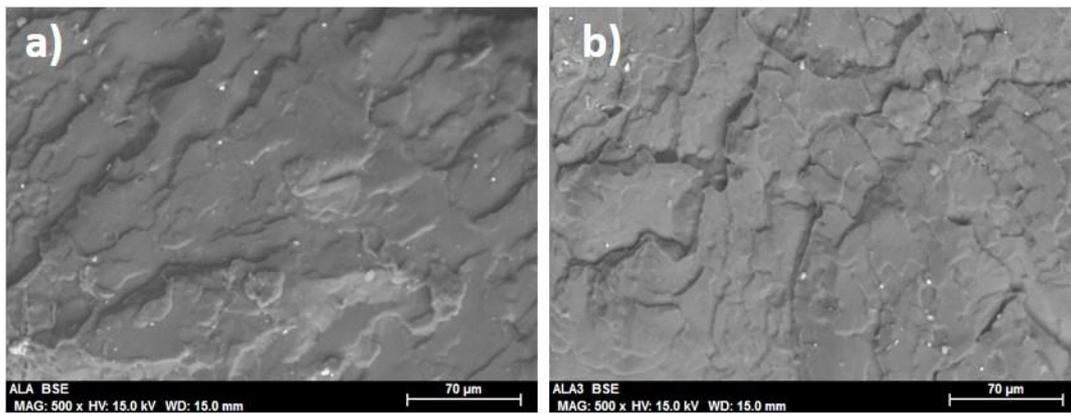


Figura 4.3. Micrografías SEM de PMMA+1% GO-LI procesado con el valor de alta SME:
a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

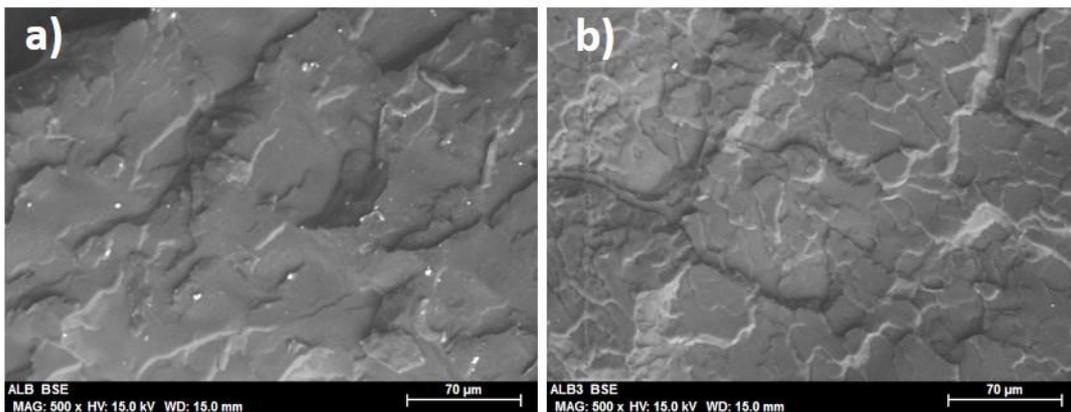


Figura 4.4. Micrografías SEM de PMMA+1% GO-LI procesado con el valor de baja SME:
a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

En todas las muestras estudiadas mediante SEM se ha realizado un análisis de superficie mediante EDX. En la Tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las muestras analizadas.

Tabla 4.2. Resultados de los análisis EDX de las muestras seleccionadas.

Muestras	Descripción	Composición [at. %]			
		C	O	Na	N
PMMA puro	Alta SME; Un ciclo	73,02	26,98		
	Alta SME; Tres ciclos	73,20	26,56	0,25	
PMMA+1% GO	Alta SME; Un ciclo	75,29	24,33	0,38	
	Alta SME; Tres ciclos	75,39	24,37	0,24	
PMMA+1% GO-LI	Alta SME; Un ciclo	72,78	26,96	0,25	
	Alta SME; Tres ciclos	69,77	25,38	0,34	4,51
	Baja SME; Un ciclo	69,75	26,84	0,19	3,22
	Baja SME; Tres ciclos	72,51	27,23	0,26	

Como se puede comprobar, de las muestras de nanocomposite preparado con la nanofase híbrida (GO-LI) solo se ha detectado la presencia de nitrógeno en la muestra reprocesada (tres ciclos) con el valor de alta SME y en la muestra preparada en un solo ciclo con el valor de baja SME. En este mismo nanocomposite no se ha detectado la presencia de nitrógeno cuando las muestras se han procesado en otras condiciones.

4.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión TEM para estudiar el estado de dispersión y el grado de exfoliación de las nanofases en los nanocomposites preparados y así analizar el tamaño de los agregados formados.

En la Figura 4.5 se muestran las micrografías TEM correspondientes a los nanocomposites de PMMA+1%GO preparados con valores de alta energía mecánica específica (SME) bien en uno o tres ciclos de extrusión.

Las regiones negras corresponden al óxido de grafeno (GO) y las regiones grises corresponden a la matriz de PMMA.

La matriz de PMMA presenta pocos agregados de GO de gran tamaño y muy alejados entre sí, tanto en el nanocomposite PMMA+1%GO extruido en uno o tres ciclos, aunque en este último caso, el tamaño de los agregados de GO se incrementa ligeramente. En cualquier caso, la escasa dispersión de la nanofase se podría deber a la hidrofiliidad del GO causada por los grupos funcionales oxigenados en la superficie de las láminas.

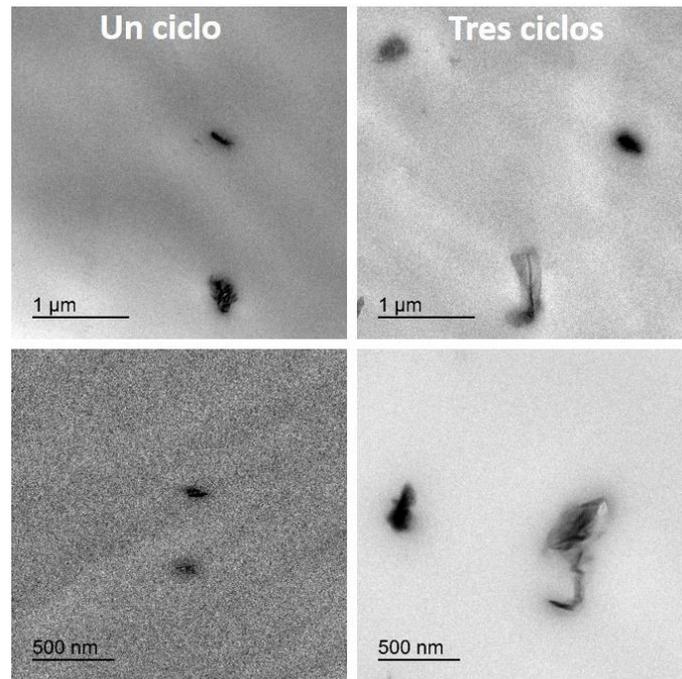


Figura 4.5. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO.

La modificación del óxido de grafeno con el líquido iónico, produce una distribución más uniforme de las nanofases y un menor tamaño de las mismas en las muestras reprocesadas (tres ciclos), independientemente del valor alto o bajo de SME (Figuras 4.6 y 4.7).

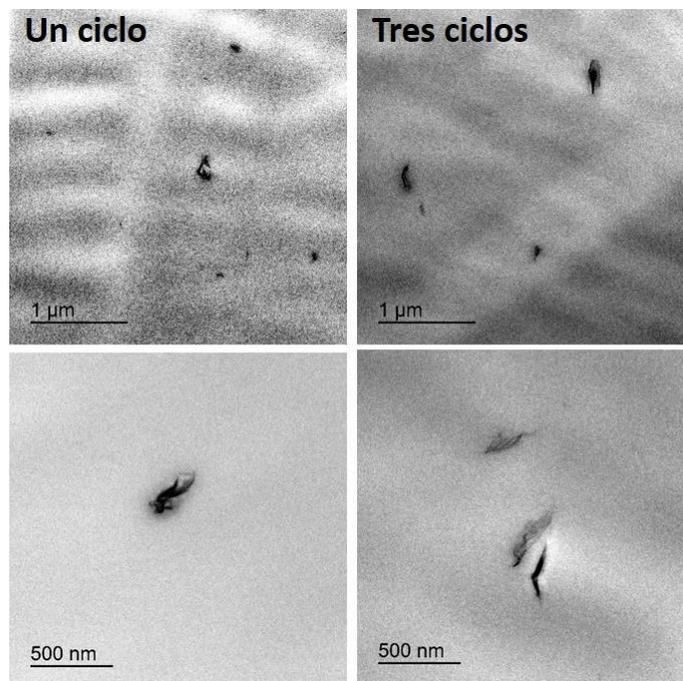


Figura 4.6. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO-LI procesadas con alta SME.

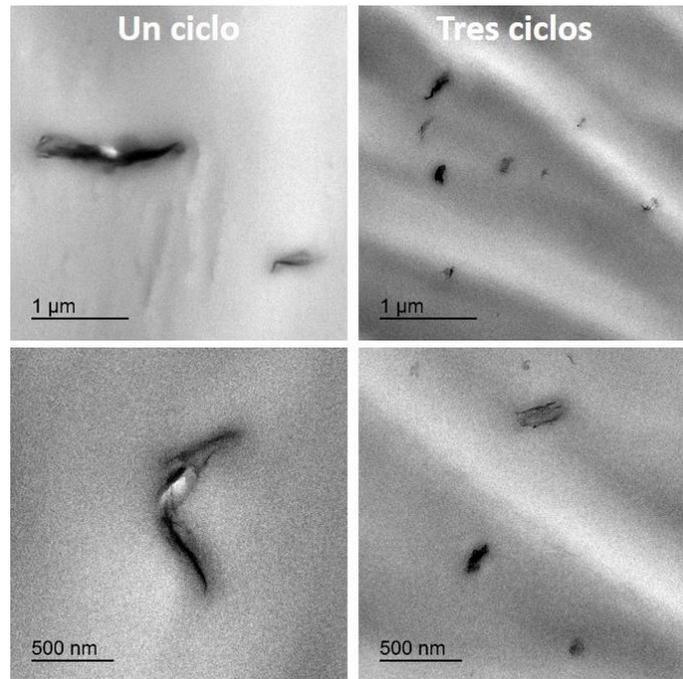


Figura 4.7. Micrografías TEM de las muestras de PMMA+1%GO-LI procesadas con baja SME.

Las dispersiones más homogéneas se observan para el PMMA+1%GO-LI preparado en tres ciclos de extrusión consecutivos, independientemente del valor de SME empleada (Figura 4.8).

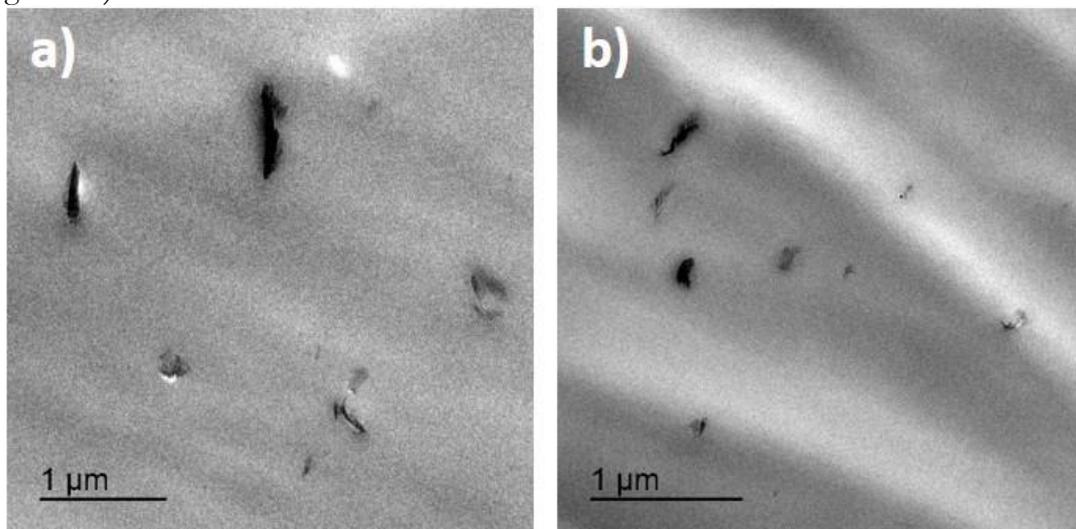


Figura 4.8. Micrografía TEM del nanocomposite PMMA+1%GO-LI obtenido en tres ciclos consecutivos con: a) Alta SME; b) Baja SME.

En el nanocomposite preparado con alta SME (Figura 4.8.a), los agregados tienen un tamaño medio de unos 303 nm siendo la distancia promedio entre ellos de 1,45 μm . En el nanocomposite preparado con baja SME (Figura 4.8.b), los agregados tienen un tamaño medio de unos 91 nm siendo la distancia promedio entre ellos de 0,71 μm , lo que indica que la capacidad de dispersión de la nanofase híbrida depende tanto de la modificación de la superficie del óxido de grafeno como del valor de SME empleado en la preparación de las muestras.

Las imágenes de microscopía sugieren que el líquido iónico contribuye a mejorar la compatibilización entre la nanofase y la matriz, reduciendo el tamaño de los agregados y mejorando su dispersión en la matriz polimérica, debido a la reducción de las interacciones entre los grupos oxigenados en la superficie de las láminas de GO.

4.1.2. Difracción de rayos X

Se ha realizado la caracterización de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites obtenidos con alta SME, así como la del nanocomposite que contiene la nanofase híbrida obtenida con baja SME, mediante difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas se han realizado a las muestras procesadas en un solo paso y para las reprocesadas (tres ciclos). En la Figura 4.9 se muestran los difractogramas correspondientes a estas muestras.

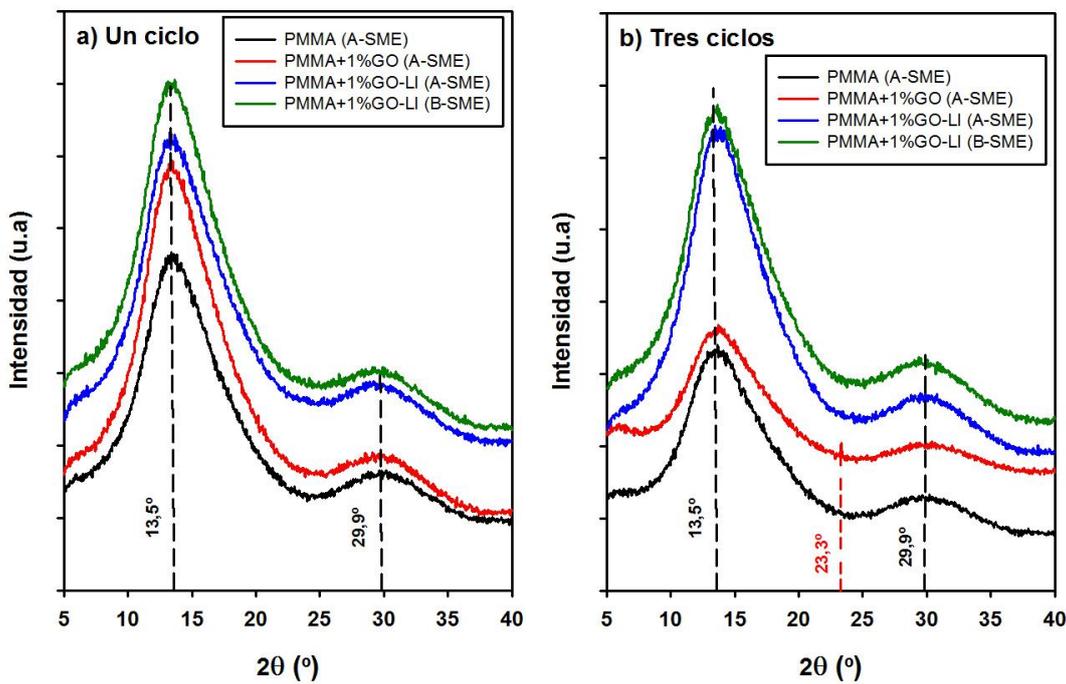


Figura 4.9. Difractogramas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

Como se puede observar en los difractogramas obtenidos después de uno o tres ciclos de extrusión, tanto el material de referencia, el PMMA puro, como los distintos nanocomposites obtenidos bien con la nanofase pura (GO) o la nanofase híbrida (GO-LI) muestran dos picos anchos de difracción, uno más intenso centrado a $13,5^\circ$ y otro de menor intensidad a $29,9^\circ$, que está de acuerdo con la naturaleza amorfa de la matriz polimérica.

Sin embargo, como se puede comprobar en la Figura 4.10, las mayores diferencias se encuentran en los difractogramas correspondientes a las muestras de PMMA puro (Figura 4.10.a) y modificado con la nanofase pura (GO) (Figura 4.10.b). Tras el tercer ciclo de extrusión, en ambos materiales se reduce la intensidad del pico que aparece a $13,5^\circ$, en un 26,7% para el PMMA puro y en un 55% en el nanocomposite PMMA+1%GO.

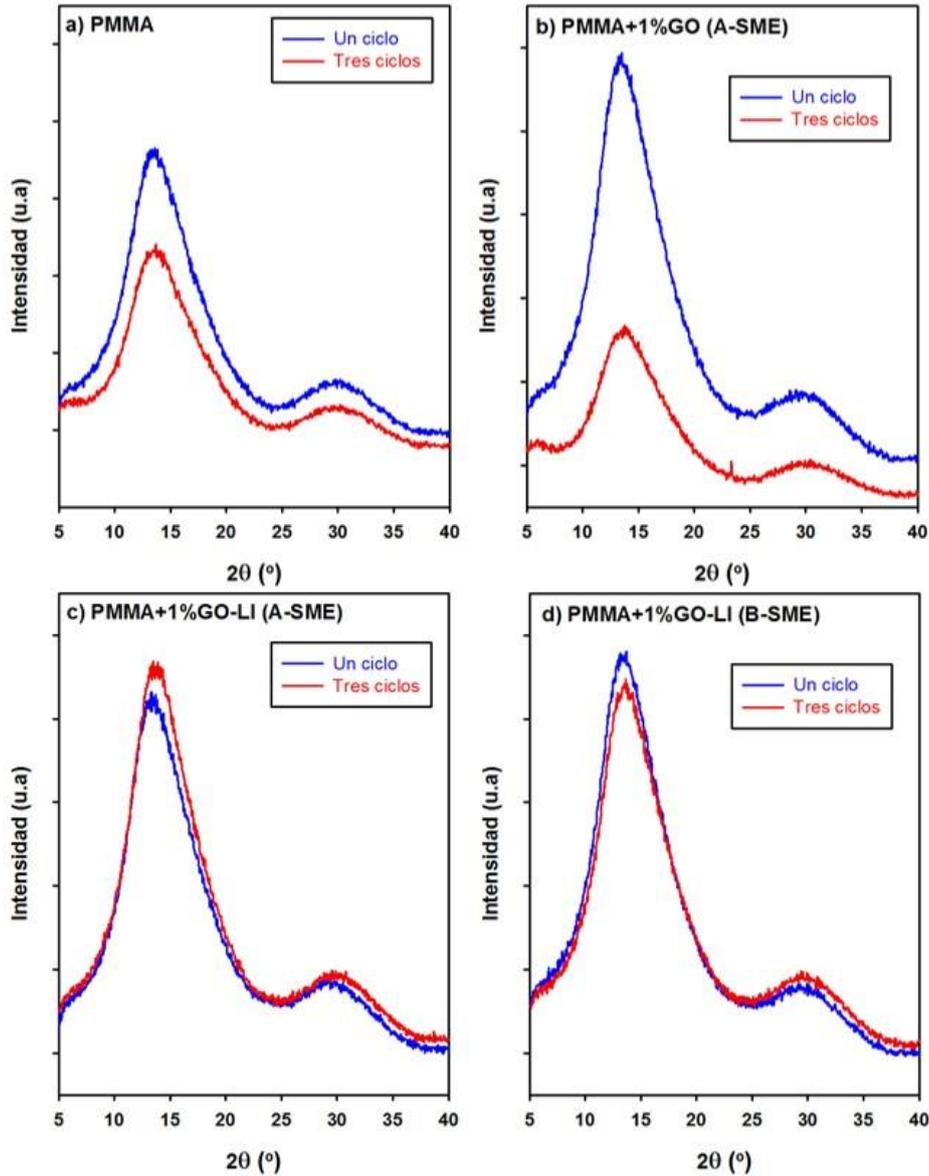


Figura 4.10. Difractogramas correspondientes a cada una de las muestras preparadas.

Además, como se puede observar en las Figuras 4.9.b y 4.10.b, en el nanocomposite PMMA+1%GO preparado en tres ciclos de extrusión consecutivos, aparece un pico de difracción muy estrecho y poco intenso a 23,3°, que no aparece en ninguna otra muestra obtenida.

Para concluir, cabe señalar que tal y como se muestra en la Figura 4.11, en ningún nanocomposite aparecen los picos característicos de las nanofases utilizadas (GO y GO-LI), lo que podría deberse a que estas nanofases se exfolian y dispersan en la matriz de PMMA sin causar modificaciones estructurales en los mismos.

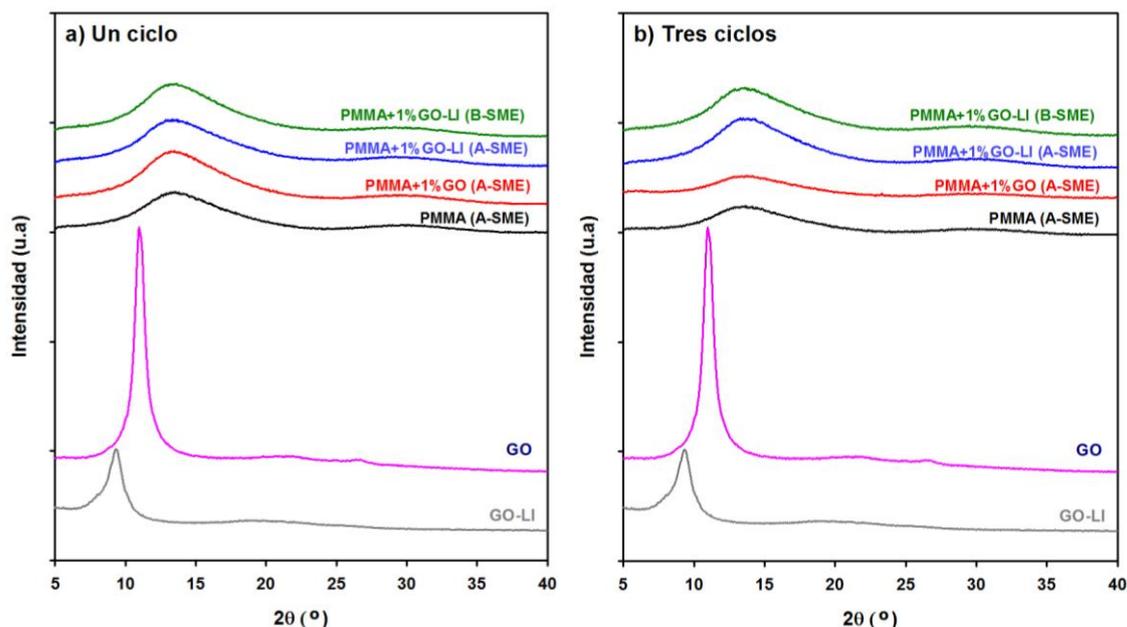


Figura 4.11. Difractogramas de las nanofases utilizadas y de las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados en: a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

4.1.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La interacción de las distintas nanofases con la matriz de PMMA ha sido analizada mediante espectroscopía de IR. En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran los espectros de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados en las distintas condiciones, bien en uno o tres ciclos de extrusión.

Como se puede comprobar apenas se observan diferencias entre las muestras de PMMA puro y los distintos nanocomposites preparados bien en uno o tres ciclos de extrusión. En todos ellos se aprecian las bandas características del PMMA (2993 y 2950 cm^{-1}) correspondiente al estiramiento (*stretching*) del enlace C-H, 1721 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C=O del grupo acrilato, 1434 cm^{-1} de la vibración por flexión del enlace C-H de los grupos CH_3 , 1381 y 748 cm^{-1} de $\alpha\text{-CH}_3$, 1235 y 1140 cm^{-1} para el estiramiento del enlace C-O (–C–O–C) y 986 cm^{-1} de –CH₂–.

Por otra parte, en ningún caso aparece la banda ancha en 3122 cm^{-1} de la vibración de estiramiento del enlace O-H, debida a la presencia de grupos hidroxilo (–OH) y carboxílico (–COOH) en el GO.

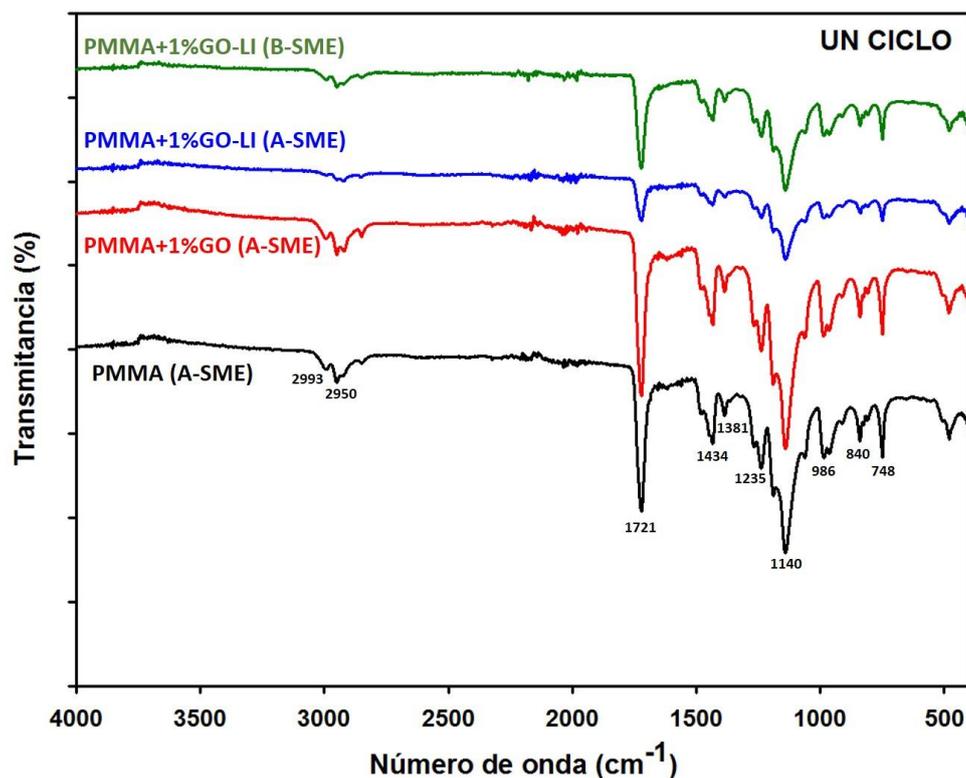


Figura 4.12. Espectros FTIR del PMMA puro y de los nanocomposites preparados en un ciclo de extrusión.

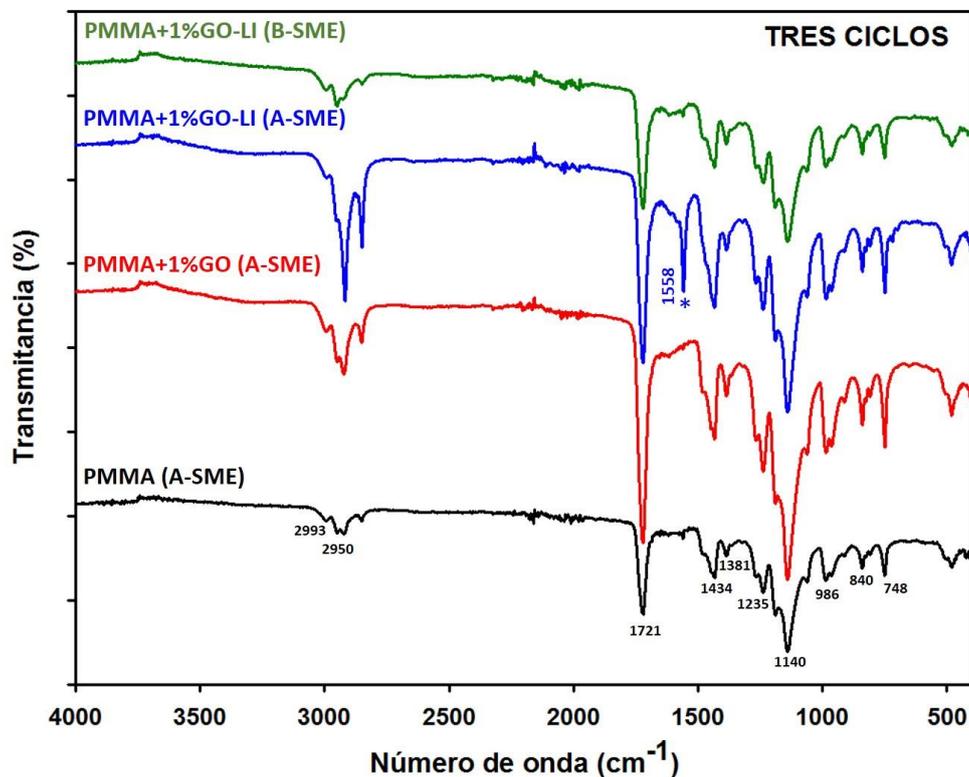


Figura 4.13. Espectros FTIR del PMMA puro y de los nanocomposites preparados en tres ciclos de extrusión.

Cabe resaltar como gran diferencia, la presencia de una banda estrecha e intensa en 1558 cm^{-1} para el nanocomposite que contiene la nanofase híbrida (PMMA+1%GO-LI) preparado con alta SME y procesado con tres ciclos de extrusión consecutivos (ver Figura 4.13).

En un trabajo de Holland y Hay [137], en el que estudian la cinética y los mecanismos de degradación térmica del PMMA mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y análisis térmico (TA-FTIR), describen la aparición de un nuevo pico a 1550 cm^{-1} cuando analizan los cambios típicos que se producen con el tiempo en los espectros IR del PMMA, cuando está sometido a alta temperatura.

En la Figura 4.14 se muestra el espectro infrarrojo que obtienen del residuo final producido en la degradación del PMMA a 420°C .

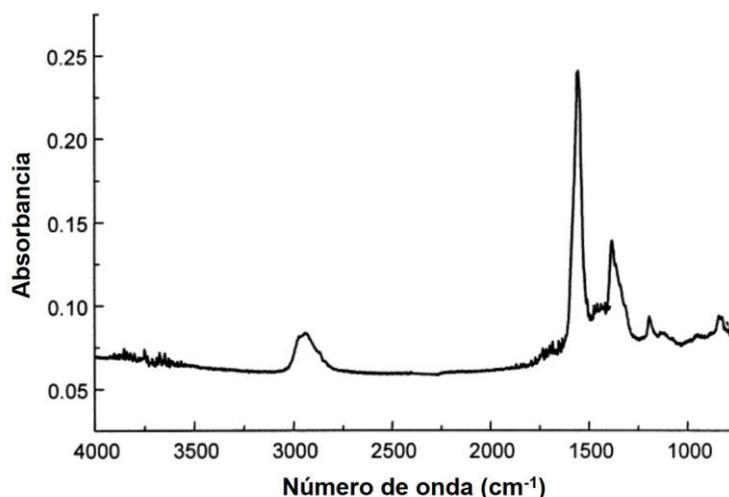


Figura 4.14. Espectro FTIR del residuo final producido en la degradación del PMMA puro a 420°C .

Esta banda que aparece a 1550 cm^{-1} la atribuyen al estiramiento de dobles enlaces $\text{C}=\text{C}(\text{str})$, para lo que sugieren una estructura similar al poli(isopreno) con un sistema conjugado para el producto de degradación térmica que se produce por eliminación de los grupos funcionales y la formación del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ (Figura 4.15).

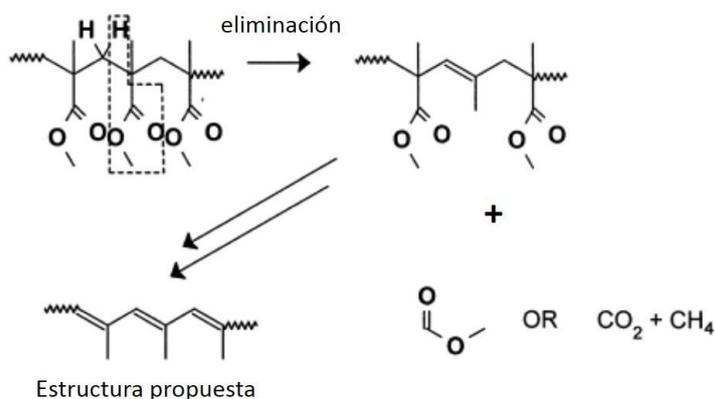


Figura 4.15. Mecanismo propuesto de eliminación de grupos laterales en PMMA.

4.1.4. Espectroscopía Raman

Se ha utilizado la espectroscopía Raman para analizar las posibles interacciones de la matriz polimérica (PMMA) con las distintas nanofases utilizadas en los distintos nanocomposites preparados con alta y baja SME.

Como se puede comprobar en la Figura 4.16, tanto en los espectros Raman de las muestras de PMMA puras como de los distintos nanocomposites preparados bien con alta o baja SME y procesados bien en uno (Figura 4.16.a) o tres (Figura 4.16.b) ciclos, se observa la presencia de las bandas características del PMMA: δ (CH₂) a 1452 cm⁻¹, ν (C=O) a 1730 cm⁻¹ y la banda ν (C-H) a 2954 cm⁻¹ de máxima intensidad. Cuando se añaden las distintas nanofases para obtener los correspondientes nanocomposites, independientemente de los valores de SME, las intensidades de estas bandas se mantienen y no se observa ningún desplazamiento de las mismas.

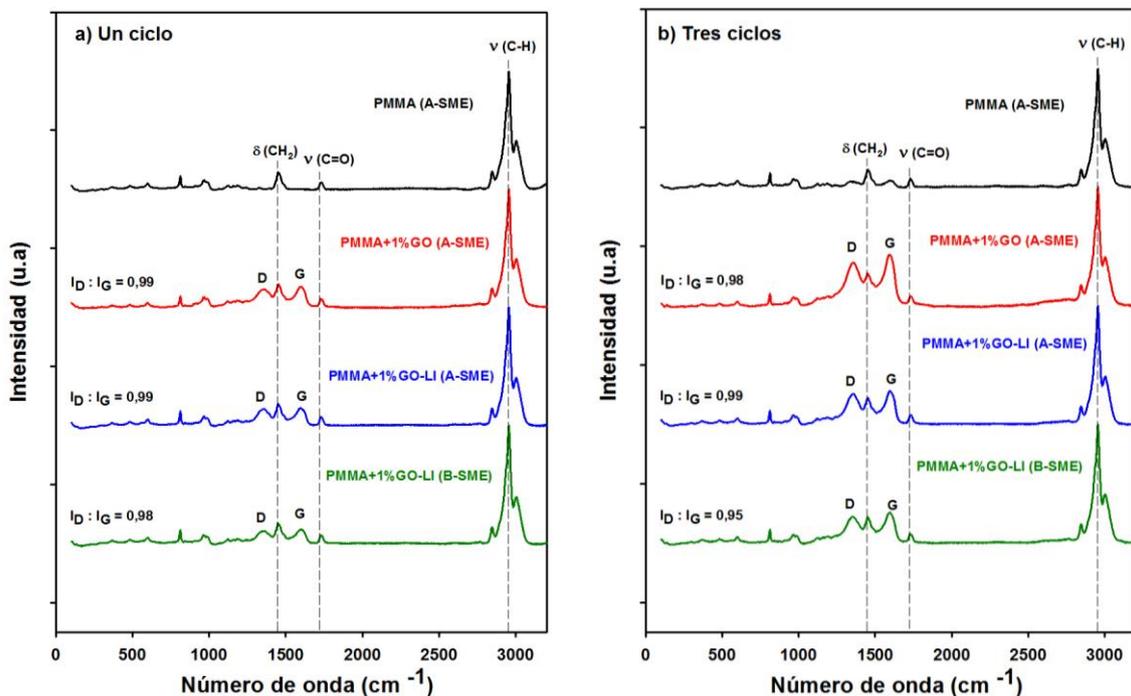


Figura 4.16. Espectros Raman de los nanocomposites preparados en: a) Un ciclo; b) Tres ciclos

Todos los espectros Raman de los nanocomposites preparados muestran las bandas D y G, características de la nanofases utilizadas, aunque de menor intensidad en los nanocomposites preparados en un solo ciclo. En los nanocomposites procesados en tres ciclos, las bandas D y G son más intensas (Figura 4.17).

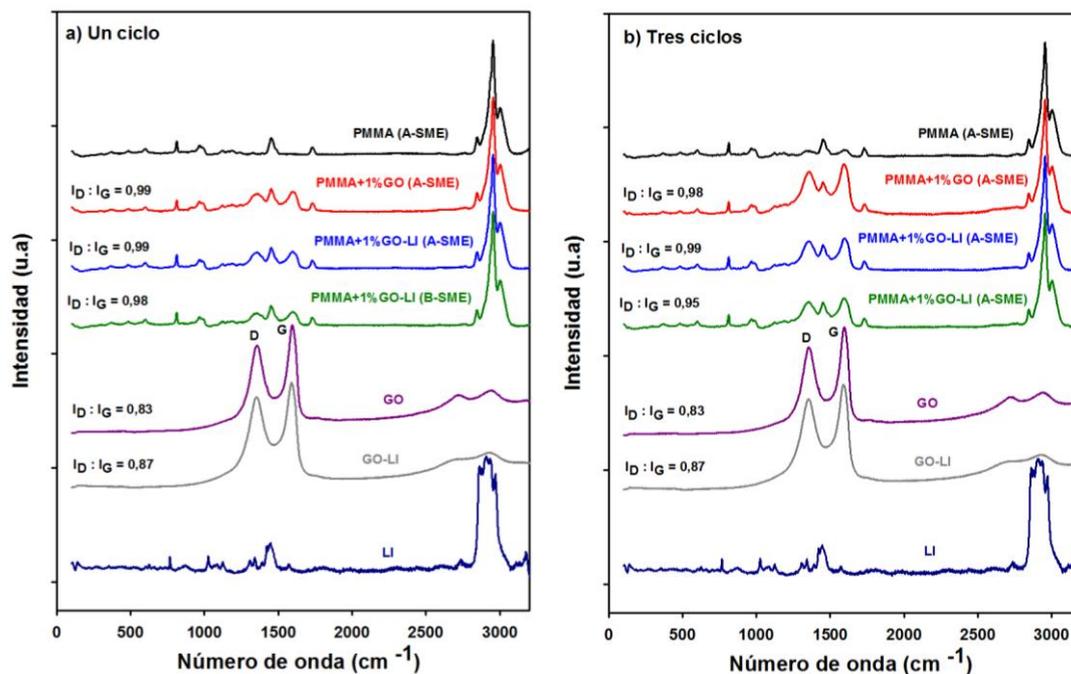


Figura 4.17. Espectros Raman de las distintas nanofases utilizadas y de los nanocomposites preparados en: a) Un ciclo; b) Tres ciclos.

En la Tabla 4.3 se muestran los números de onda de las bandas D y G, así como la relación de intensidades de dichas bandas (I_D/I_G) obtenidos en los espectros Raman de las muestras preparadas.

Tabla 4.3. Números de onda y relación de intensidades de los espectros Raman de PMMA puro y de los nanocomposites preparados.

Un ciclo		Número de onda (cm⁻¹)		
Material	Banda D	Banda G	I_D/I_G	
PMMA (A-SME)	-	-	-	
PMMA+1%GO (A-SME)	1358	1600	0,99	
PMMA+1%GO-LI (A-SME)	1352	1597	0,99	
PMMA+1%GO-LI (B-SME)	1350	1595	0,98	
Tres ciclos		Número de onda (cm⁻¹)		
Material	Banda D	Banda G	I_D/I_G	
PMMA (A-SME)	-	-	-	
PMMA+1%GO (A-SME)	1355	1594	0,98	
PMMA+1%GO-LI (A-SME)	1354	1594	0,99	
PMMA+1%GO-LI (B-SME)	1349	1595	0,95	

Mientras que en los nanocomposites preparados con alta SME apenas se observan diferencias en la relación de intensidades cuando se procesan en uno o tres ciclos, el nanocomposite que contiene la nanofase híbrida procesado con baja SME experimenta una reducción en la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) cuando se procesa en tres ciclos, pasando de 0,98 a 0,95.

4.1.5. Propiedades térmicas

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como de las temperaturas de degradación (T_d) (pérdida de un 50% de peso) obtenidas mediante termogravimetría (TGA), de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites modificados con las nanofases utilizadas en el estudio, extruidas con los valores de alta y baja SME, en uno o tres ciclos de extrusión.

Tabla 4.4. Propiedades térmicas de las muestras de PMMA puro y sus nanocomposites.

	T_g (°C) DSC	T_d (°C) ($\Delta m = -50\%$)	T_g (°C) DSC	T_d (°C) ($\Delta m = -50\%$)
Material	Un ciclo		Tres ciclos	
PMMA (A-SME)	112,44	369,30	112,46	368,86
PMMA+1% GO (A-SME)	114,71	371,51	112,67	370,02
PMMA+1% GO-LI (A-SME)	113,48	370,70	113,30	370,08
PMMA+1% GO-LI (B-SME)	114,60	371,11	111,98	370,27

En la Figura 4.18, se muestran los termogramas correspondientes al segundo calentamiento experimentado por las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites preparados bien en uno o tres ciclos, obtenidos mediante DSC siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.3.3.6. Como se puede comprobar, no existen diferencias significativas en los valores de la T_g .

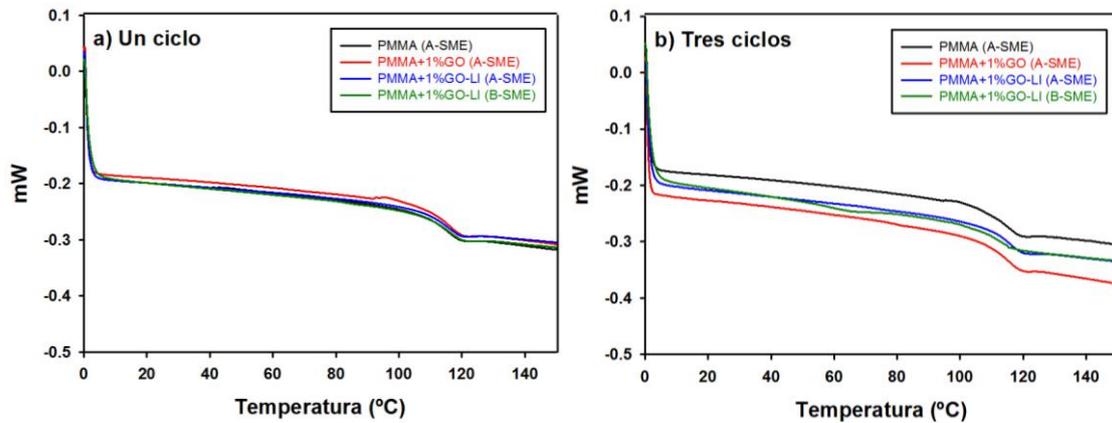


Figura 4.18. DSC de las muestras de PMMA puro y nanocomposites obtenidos con:
 a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

Las estabildades térmicas de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites se han evaluado mediante la temperatura de degradación (T_d), definida como la temperatura a la que se produce un 50% de pérdida de peso (Apartado 3.3.3.7). Las curvas TGA se muestran en la Figura 4.19 y los valores de T_d aparecen en la Tabla 4.5. En comparación con las muestras de PMMA puro, las estabildades térmicas de los nanocomposites no experimentan ninguna variación significativa con el número de ciclos de extrusión utilizados en la preparación de las muestras.

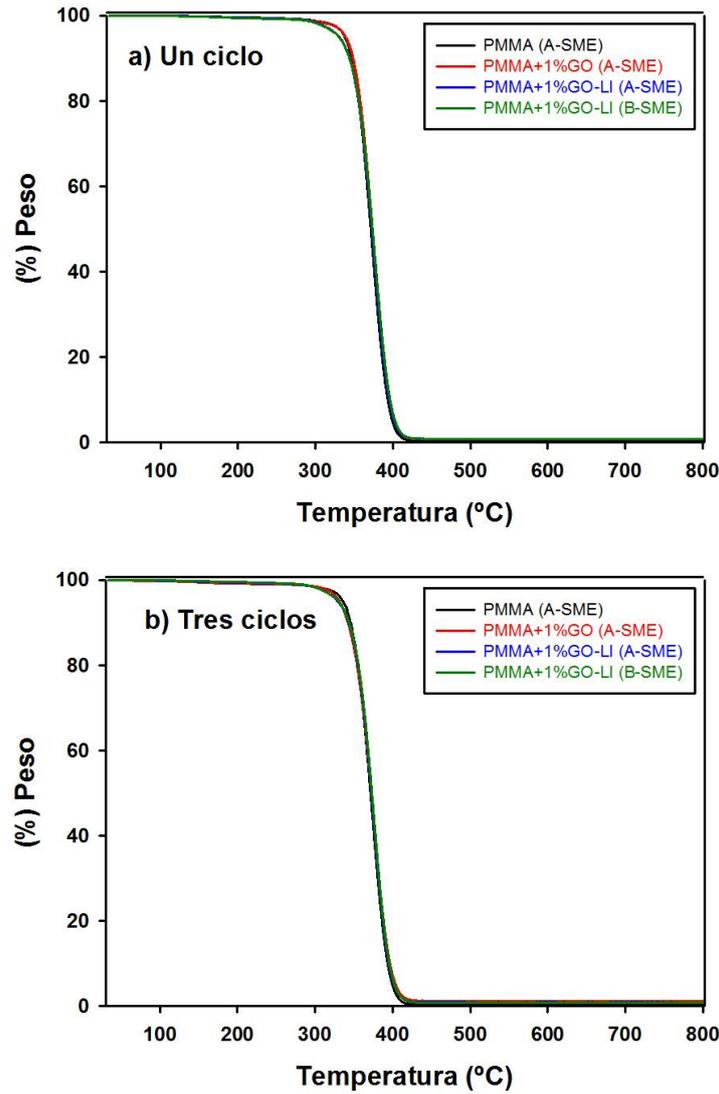


Figura 4.19. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura para las muestras de PMMA puro y nanocomposites preparados con: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

4.1.6. Propiedades dinámico-mecánicas

En las Tablas 4.5 y 4.6, se muestran los resultados de los ensayos dinámico-mecánicos (DMA) realizados a las muestras seleccionadas para su caracterización, descritas en la Tabla 4.1 del Apartado 4.1. Se trata de las muestras extruidas de PMMA puro y de sus nanocomposites preparados con los valores de SME considerados y procesados en uno o tres ciclos de extrusión.

Aunque apenas hay diferencias en los valores obtenidos en las muestras procesadas en un solo ciclo, el material más dúctil es el nanocomposite que contiene la nanofase híbrida procesado en condiciones menos severas (baja energía mecánica específica) (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados en un solo ciclo de extrusión.

Un ciclo	E' "Onset"		E'' "Máximo"		tanδ "Máximo"	
	E' (MPa)	T (°C)	E'' (MPa)	T (°C)	tan δ	T (°C)
PMMA (A-SME)	3015	117,46	228,9	117,15	1,67	135,69
PMMA+1% GO (A-SME)	2968	117,74	227,5	117,47	1,65	136,18
PMMA+1% GO-LI (A-SME)	3072	118,15	235,0	118,47	1,65	136,42
PMMA+1% GO-LI (B-SME)	2857	116,77	225,5	117,14	1,64	134,96

Tabla 4.6. Propiedades dinámico-mecánicas de las muestras de polimetilmetacrilato puro y sus nanocomposites procesados en tres ciclos de extrusión consecutivos.

Tres ciclos	E' "Onset"		E'' "Máximo"		tanδ "Máximo"	
	E' (MPa)	T (°C)	E'' (MPa)	T (°C)	tan δ	T (°C)
PMMA (A-SME)	3480	117,87	269,6	117,63	1,68	136,19
PMMA+1% GO (A-SME)	3071	118,24	234,6	117,68	1,67	137,21
PMMA+1% GO-LI (A-SME)	3722	118,36	288,9	118,20	1,68	136,42
PMMA+1% GO-LI (B-SME)	3916	117,26	303,6	117,33	1,67	135,56

En los materiales procesados en tres ciclos, los valores de E' y de E'' son considerablemente superiores a los obtenidos en las muestras procesadas en un solo ciclo, independientemente de que se hayan procesado a baja o alta SME. Los mayores incrementos, tanto en el módulo de almacenamiento (E') como en el módulo de pérdida (E''), se producen en las muestras preparadas con la nanofase híbrida, siendo este incremento del 37% para E' y del 35% para el E'' cuando el nanocomposite se procesa con baja SME y del 21% para E' y del 23% para el E'' cuando se procesa con alta SME.

Las curvas dinámico-mecánicas nos proporcionan una valiosa información de la posible influencia de las distintas nanofases o del número de ciclos de extrusión sobre las propiedades dinámico-mecánicas, así como de la estructura molecular de los nanocomposites. En la Figura 4.20 se muestra la variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') del polímero puro y de sus respectivos nanocomposites procesados en uno o tres ciclos de extrusión (Figura 4.20.a y Fig 4.20.b, respectivamente).

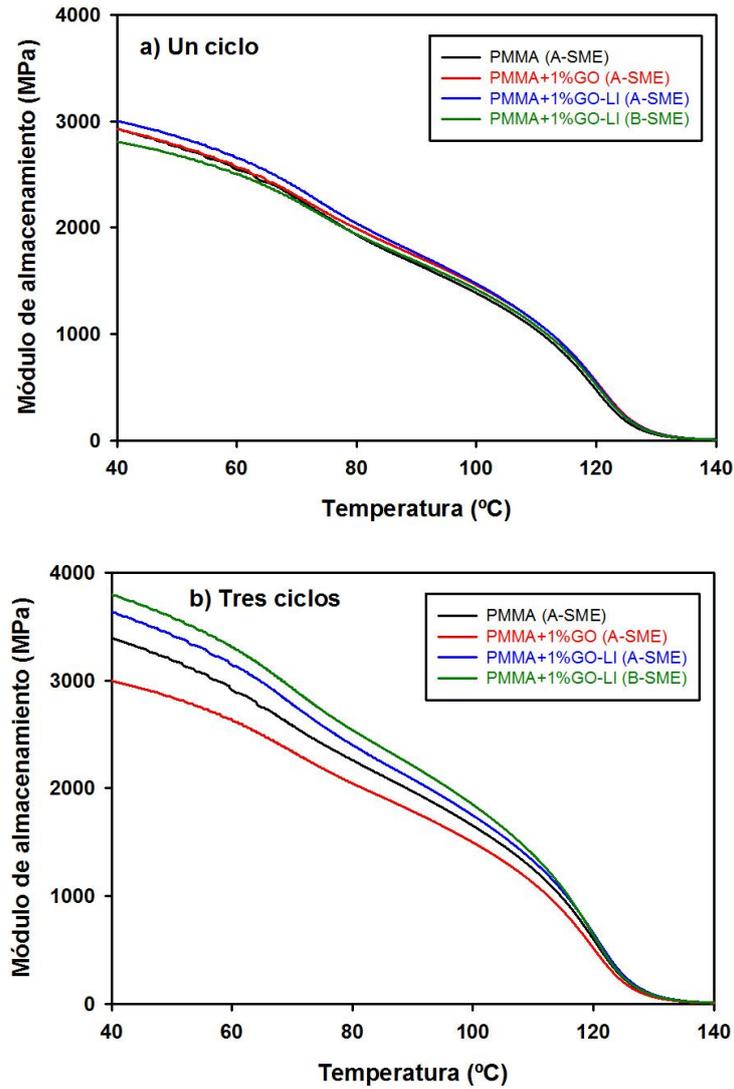


Figura 4.20. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

Estas gráficas (Figura 4.20) ponen de manifiesto la relevancia del número de ciclos de extrusión utilizados en el procesamiento de las muestras sobre su comportamiento dinámico-mecánico. Mientras que en las muestras procesadas en un solo ciclo de extrusión, apenas hay diferencias en la rigidez de los nanocomposites con respecto al polímero de partida, los nanocomposites que contienen la nanofase híbrida, preparados en tres ciclos de extrusión e independientemente del valor de SME, presentan mayor rigidez que el polímero de partida.

Como se puede observar en las figuras, independientemente del número de ciclos, tanto en las muestras de PMMA puro como en los distintos nanocomposites, el módulo de almacenamiento sufre una importante disminución conforme aumenta la temperatura, siendo más pronunciada en el rango cercano a la temperatura de transición vítrea ($T_g \cong 113$ °C) (Tabla 4.5), debido al aumento en la movilidad de las cadenas en la matriz polimérica.

Cuando añadimos las nanofases, el comportamiento en el intervalo inferior a la temperatura de transición vítrea es similar al del polímero puro, indicando que esta parte rígida y empaquetada no se ve afectada por el hecho de añadir los nanorrefuerzos a la matriz polimérica.

En la Figura 4.21 se muestra la variación del módulo de pérdida (E'') con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados. Este módulo de pérdida se puede asociar con la pérdida de energía debida a fricción interna que se produce entre las nanofases y la matriz.

Como se puede comprobar en la Figura 4.21.a, los nanocomposites procesados en un solo ciclo presentan una variación del módulo de pérdida con la temperatura similar al PMMA puro. Sin embargo, en las muestras procesadas en tres ciclos (Figura 4.21.b), los valores del máximo de E'' que presentan los nanocomposites que contienen la nanofase híbrida, independientemente del valor de SME, son superiores al que presenta el PMMA puro.

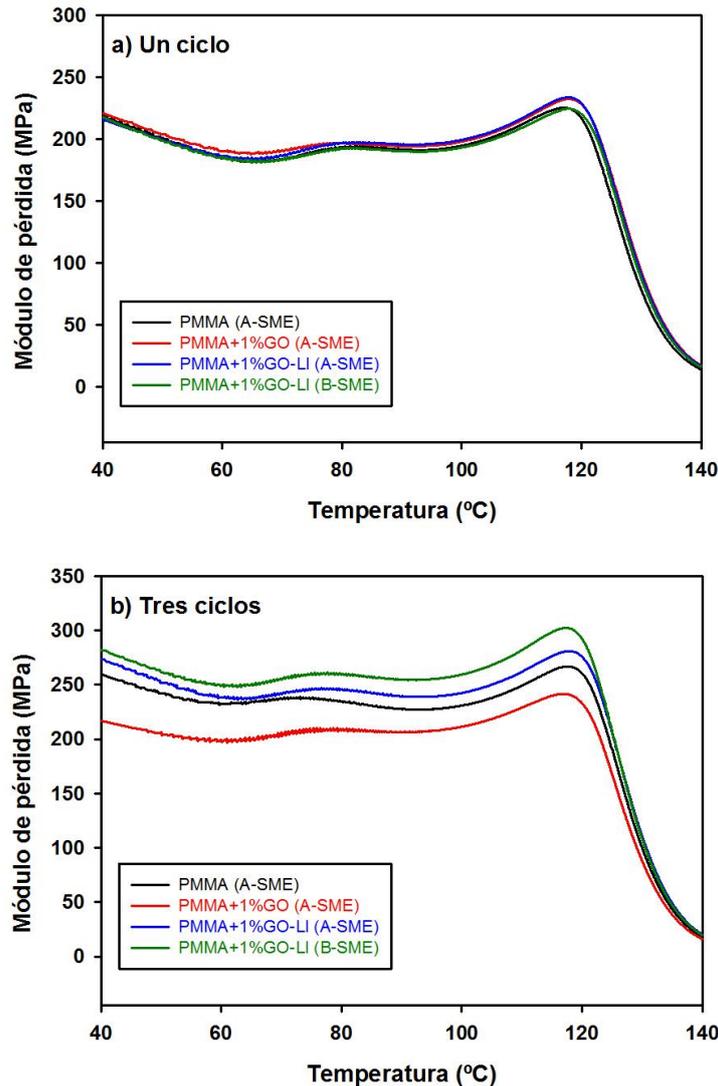


Figura 4.21. Variación del módulo de pérdida con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

Este distinto comportamiento en función del número de ciclos de extrusión, está de acuerdo con lo observado para el módulo de almacenamiento (Figura 4.20), lo que podría indicar que la interacción de las nanofases con la matriz de PMMA es mayor en los nanocomposites procesados en tres ciclos consecutivos, aunque en ningún caso se observan desplazamientos de los picos hacia temperaturas superiores o inferiores.

Como se puede observar en la Figura 4.22, donde se representa la variación del factor de disipación ($\tan \delta$) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en uno o tres ciclos, las temperaturas de transición vítrea no varían significativamente ni con el número de ciclos ni con las nanofases añadidas, ya que la diferencia entre los valores de la T_g (calculada a partir del máximo de la tangente de pérdida) es de tan sólo 2,3°C.

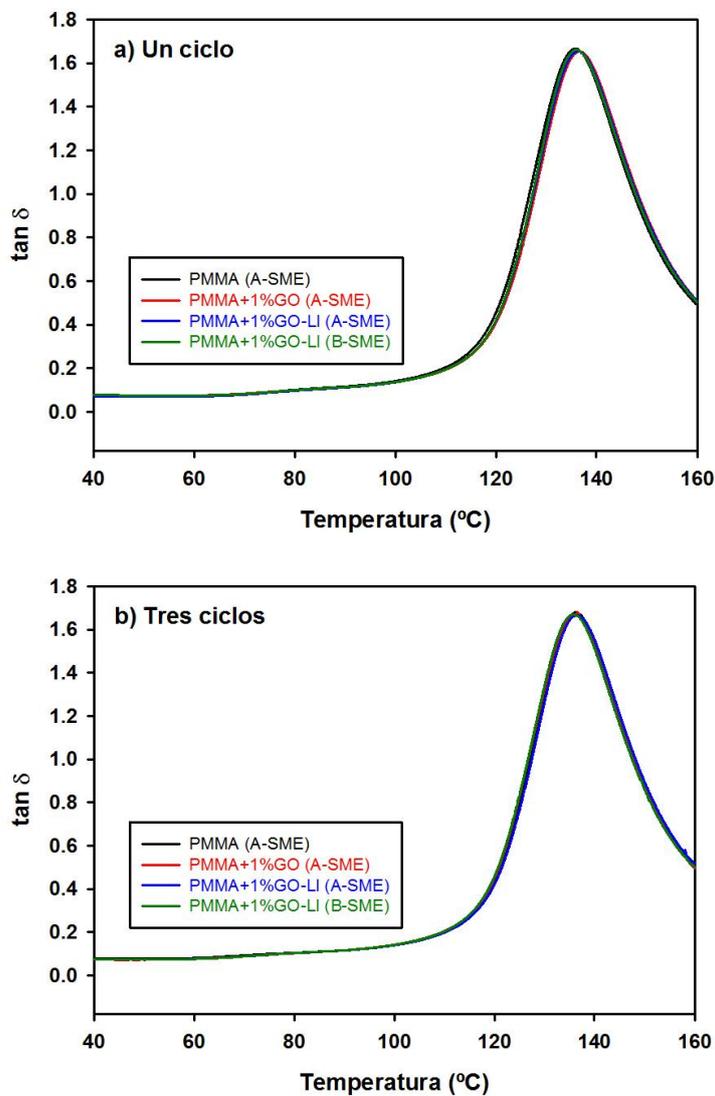


Figura 4.22. Variación del factor de disipación ($\tan \delta$) con la temperatura en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

4.1.7. Propiedades reológicas

Los ensayos de reología son especialmente interesantes para conocer el comportamiento de los nanocomposites durante los procesos de transformación en continuo. Como ya se ha comentado, es una de las técnicas que nos va a permitir estudiar el estado de las dispersiones preparadas con ambas nanofases (GO y GO-LI) en la matriz de PMMA utilizando distintas condiciones de extrusión.

En las Figuras 4.23 y 4.24, se representan respectivamente los valores del módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') de las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites obtenidos con diferentes condiciones de extrusión y procesados bien en uno o tres ciclos.

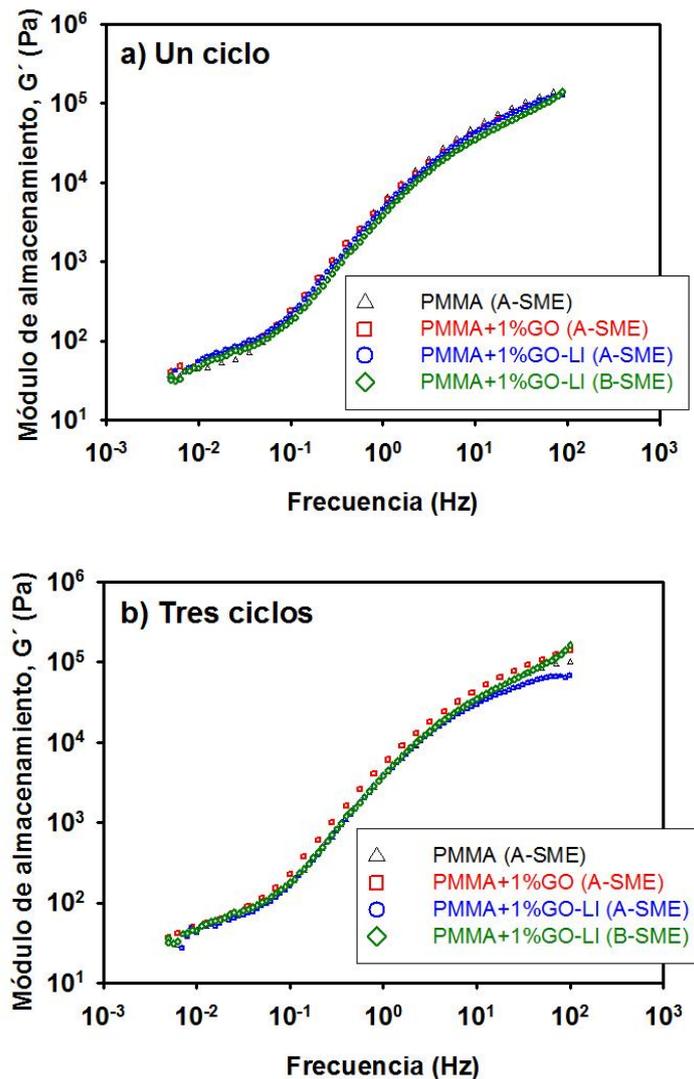


Figura 4.23. Variación del módulo de almacenamiento con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

Como se puede comprobar en la Figura 4.23.a, en las muestras procesadas en un solo ciclo, el módulo de almacenamiento apenas se ve afectado por la presencia de las nanofases, manteniéndose el valor para las diferentes muestras muy similar por lo que no se alcanza la concentración de percolación.

Sin embargo, en el caso de las muestras procesadas en tres ciclos (Figura 2.23.b), el valor más alto del módulo de almacenamiento lo presenta la muestra modificada con la nanofase pura (PMMA+1%GO), lo que parece indicar que con el reprocesado se consigue una mayor dispersión del GO en la matriz, alcanzándose así la concentración de percolación y mejorando sus propiedades viscoelásticas.

En cuanto a los valores obtenidos para el módulo de pérdida (G''), tampoco se observan diferencias significativas entre las distintas muestras procesadas en un ciclo (Figura 4.24.a), aunque aún dentro de que la diferencia es pequeña, el polímero puro mantendría los valores más elevados de este módulo. En las muestras procesadas en tres ciclos (Figura 2.24.b), el valor más alto del módulo de pérdida, al igual que en el de almacenamiento, lo presenta la muestra modificada con la nanofase pura (PMMA+1%GO).

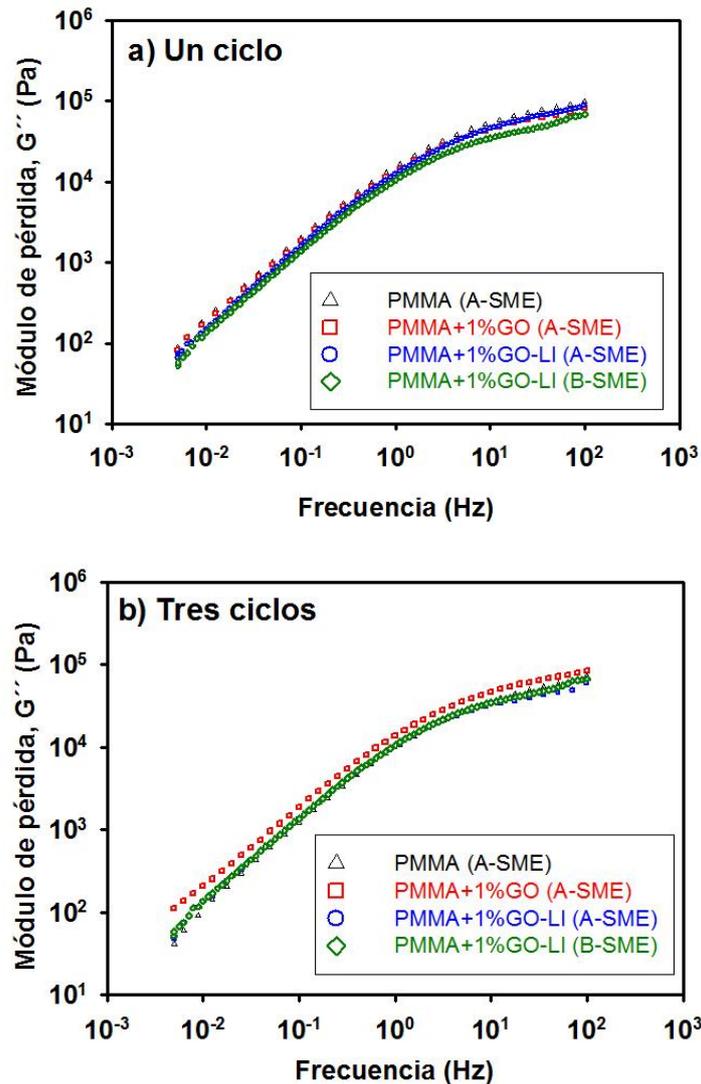


Figura 4.24. Variación del módulo de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

En la Figura 4.25 se representa la variación de los valores de la viscosidad compleja con la frecuencia, obtenidos en los ensayos tras realizar la transformación de Cox-Merz, para las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en uno (Figura 4.25.a) o tres (Figura 4.25.b) ciclos.

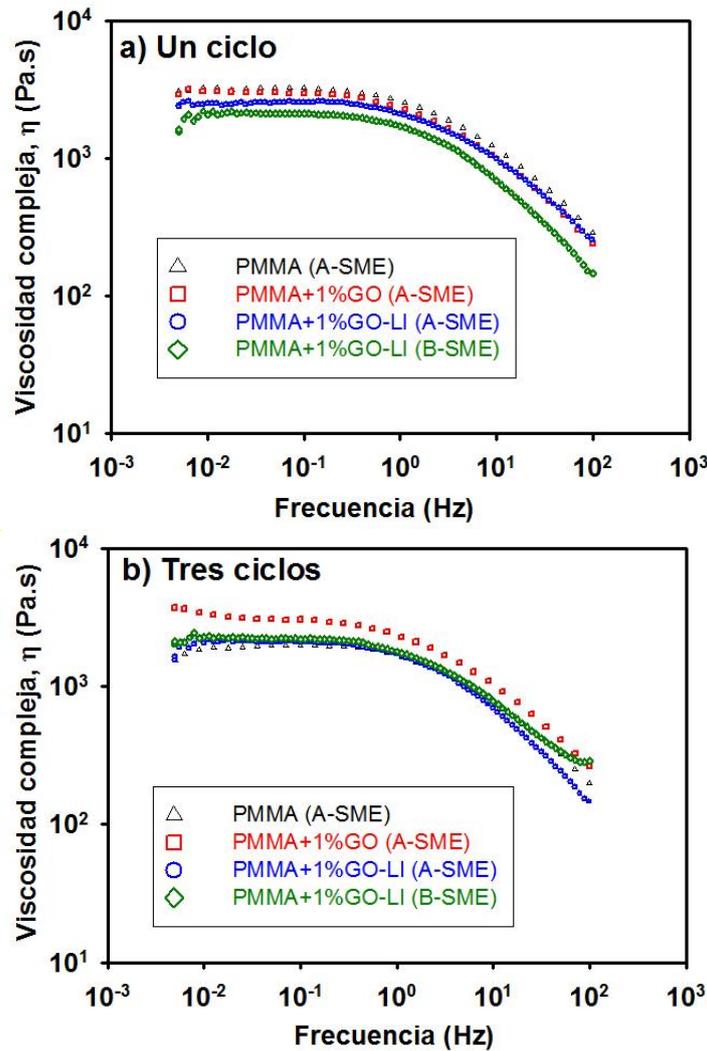


Figura 4.25. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia en las muestras de PMMA puro y de los distintos nanocomposites procesados en: a) Un ciclo y b) Tres ciclos.

En el caso de la viscosidad compleja sí se aprecian diferencias más significativas. En las muestras procesadas en un solo ciclo (Figura 4.25.a), el polímero puro presenta el valor más alto de viscosidad, debido probablemente a que las nanofases no presentan una buena dispersión en la matriz y aparecen aglomerados.

Sin embargo, en las muestras procesadas en tres ciclos (Figura 4.25.b), se observa claramente como el nanocomposite preparado con GO es el que presenta el valor de viscosidad más elevado, pudiendo indicar que se alcanza la concentración de percolación y que esta nanofase pura (GO) está interactuando de manera efectiva con la matriz de PMMA. Cabe señalar que las muestras preparadas con la nanofase híbrida presentan valores de viscosidad inferiores a las muestras de PMMA puro cuando se procesan en un solo ciclo (Figura 4.25.a), debido a que no se alcanza la percolación, pero al procesarlas en tres ciclos consecutivos (Figura 4.25.b), presentan valores de viscosidad similares al polímero puro.

Además, aunque los nanocomposites preparados con la nanofase híbrida en tres ciclos (Figura 4.25.b) presentan valores de viscosidad ligeramente superiores al polímero puro en el rango de bajas frecuencia, estos valores se reducen al aumentar la frecuencia, especialmente en el nanocomposite preparado con alta SME, tal vez debido a la posible degradación del polímero puro o a que al estar el óxido de grafeno funcionalizado con el LI en la nanofase híbrida (GO-LI), puede tener un efecto lubricante en las cadenas poliméricas.

Para analizar el efecto del número de ciclos utilizados en la preparación de las distintas muestras, en lo que sigue se presentaran los resultados de las propiedades viscoelásticas obtenidos para una muestra en función del número de ciclos de extrusión utilizados en su preparación.

En la Figura 4.26, se muestran los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida para la muestra de PMMA puro.

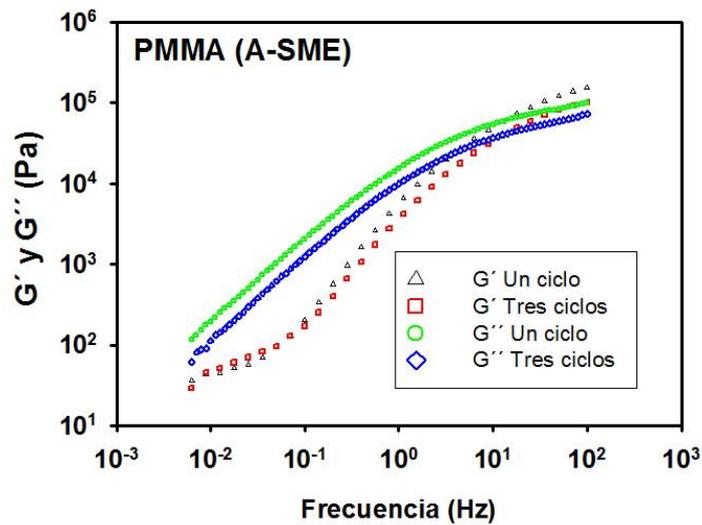


Figura 4.26. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA puro en función del número de ciclos de extrusión.

Como se puede comprobar, el polímero puro sufre una disminución en los valores de sus propiedades viscoelásticas con la tercera extrusión, aunque el material apenas se vea afectado, dado que el tiempo de relajación se reduce tan solo un 11% con el número de ciclos.

Cuando se comparan los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.27) en las muestras de PMMA puro, se observa claramente como la viscosidad disminuye con el número de ciclos, tal vez debido al acortamiento de las cadenas que sufre el polímero tras realizar las tres extrusiones consecutivas en las condiciones más severas (alta energía mecánica específica). La máxima reducción en la viscosidad (44%) se produce para valores bajos de frecuencia, mientras que para valores altos, la reducción es del 30%.

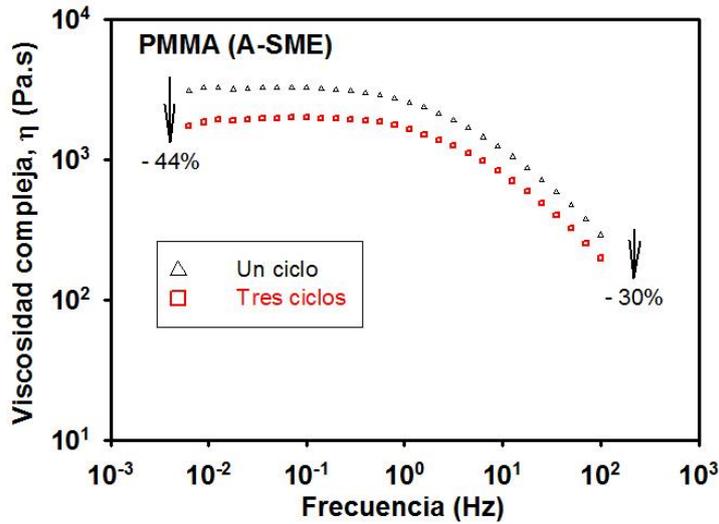


Figura 4.27. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras de PMMA puro en función del número de ciclos de extrusión.

En las muestras del nanocomposite modificado con la nanofase pura, PMMA+1%GO (A-SME), no se observan diferencias ni en los valores de los módulos (Figura 4.28) ni en los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.29), con el número de ciclos de extrusión.

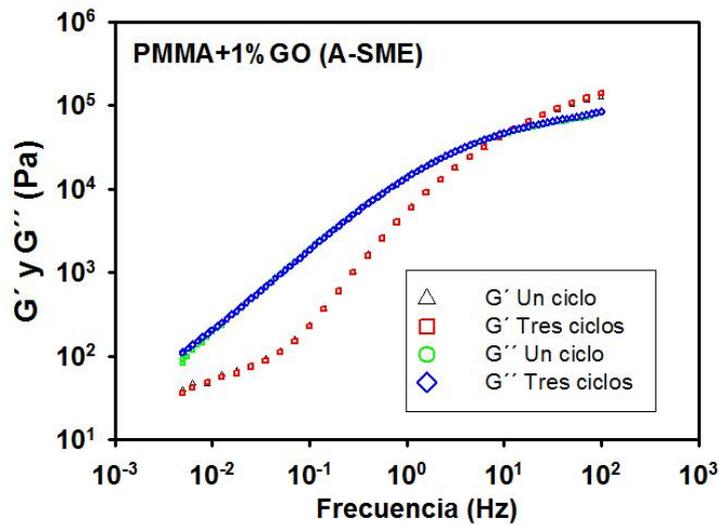


Figura 4.28. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO, en función del número de ciclos de extrusión.

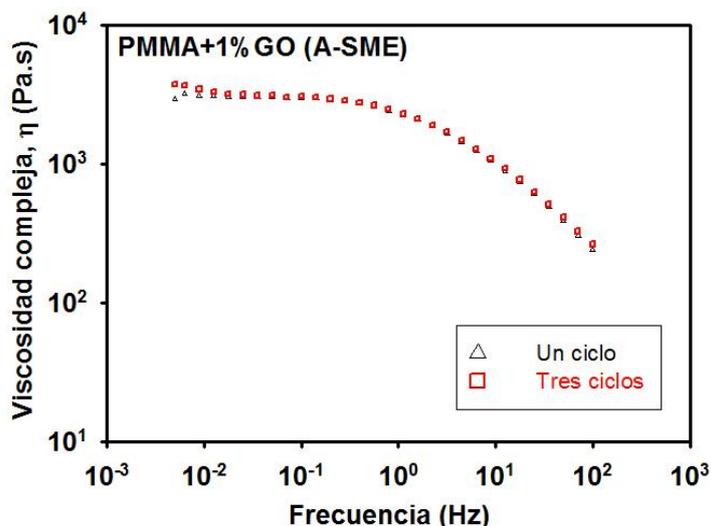


Figura 4.29. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras de PMMA+1%GO, en función del número de ciclos de extrusión.

Las muestras del nanocomposite modificado con la nanofase híbrida, PMMA+1%GO-LI, preparado con alta energía mecánica específica (A-SME), presentan un comportamiento similar a las muestras de PMMA puro. Como se puede comprobar en la Figura 4.30, las propiedades viscoelásticas se reducen con el número de ciclos de extrusión, aunque el tiempo de relajación se mantiene constante.

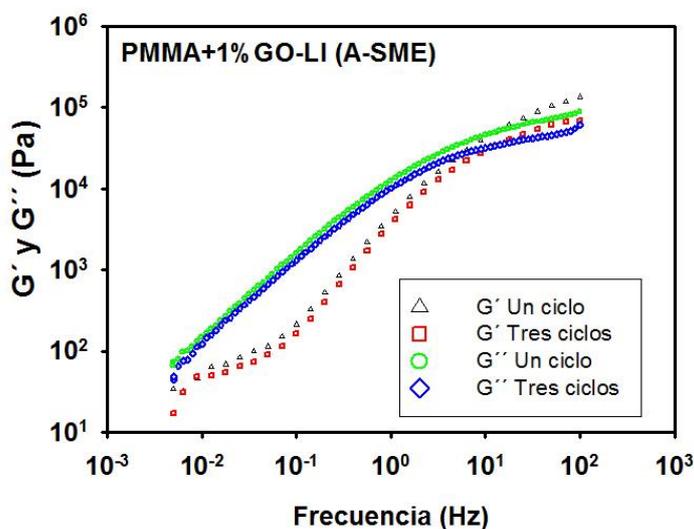


Figura 4.30. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO obtenido con alta SME, en función del número de ciclos de extrusión.

Cuando se comparan los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.31) en estas muestras, se observa como la viscosidad disminuye con el número de ciclos, tal vez debido al acortamiento de las cadenas que sufre el polímero tras realizar las tres extrusiones consecutivas en las condiciones más severas (alta energía mecánica específica) o a la presencia del líquido iónico en la nanofase híbrida que puede provocar una disminución de la viscosidad. En este caso, la máxima reducción en la viscosidad (41%) se produce para los valores más altos de frecuencia.

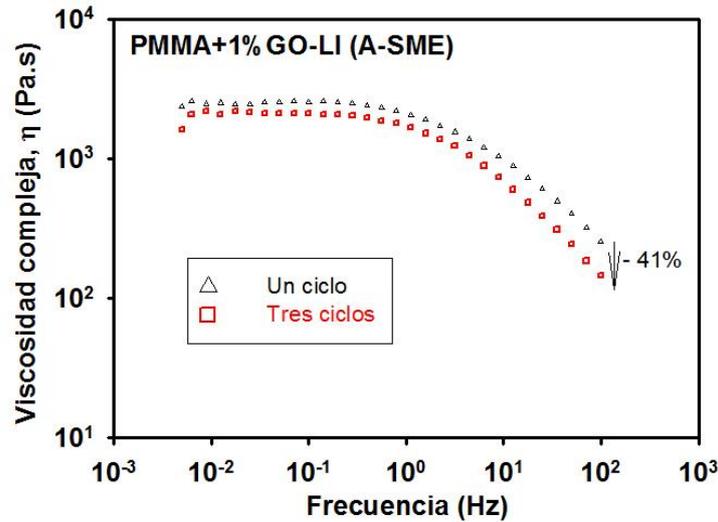


Figura 4.31. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras del nanocomposite PMMA+1% GO-LI obtenido con alta SME, en función del número de ciclos de extrusión.

En cuanto a las muestras del nanocomposite PMMA+1% GO-LI obtenido con baja SME, presentan un comportamiento similar a las del nanocomposite modificado con la nanofase pura (GO) y obtenidas con alta SME. Como se puede apreciar en la Figura 4.32, no se observa ninguna diferencia en los valores de los módulos para las muestras procesadas en uno o tres ciclos de extrusión, salvo en el tiempo de relajación que sufre un incremento del 25% con el número de ciclos.

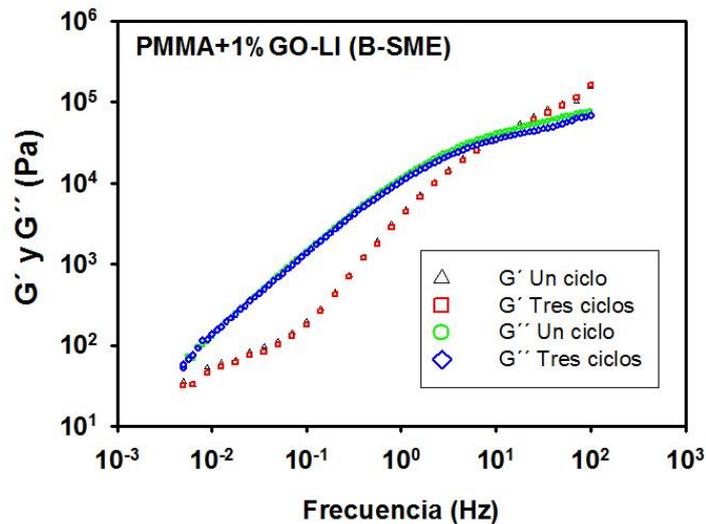


Figura 4.32. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en las muestras de PMMA+1% GO obtenido con baja SME, en función del número de ciclos de extrusión.

En estos nanocomposites PMMA+1%GO-LI (B-SME), tampoco se observan diferencias en los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.33), con el número de ciclos de extrusión.

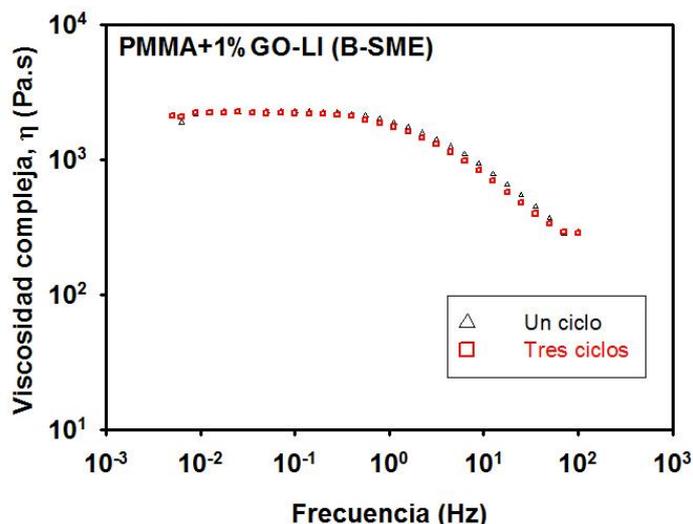


Figura 4.33. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras del nanocomposite PMMA+1% GO-LI obtenido con baja SME, en función del número de ciclos de extrusión.

Como resumen, destacar la reducción en los valores de las propiedades viscoelásticas que se producen con la tercera extrusión en las muestras del polímero puro (PMMA) y en las muestras del nanocomposite modificado con la nanofase híbrida (PMMA+1%GO-LI), lo que puede deberse a la degradación que sufren las muestras (acortamiento de cadenas) posiblemente debido a las condiciones severas de extrusión (alta energía mecánica específica), mientras que en el resto de las muestras estudiadas (PMMA+1%GO y PMMA+1%GO-LI procesada con baja SME) no se observan cambios significativos ni en los valores de los módulos ni en los valores de la viscosidad compleja.

Una vez se ha analizado la influencia de las distintas nanofases y del número de ciclos de extrusión en las propiedades reológicas de las muestras preparadas, en lo que sigue analizaremos el efecto del contenido de las distintas nanofases utilizadas sobre las propiedades reológicas de los nanocomposites, ya que en trabajos previos realizados por el grupo de investigación se han determinado las propiedades reológicas de distintos nanocomposites de PMMA modificados con un 0,5% en peso, bien de la nanofase pura (GO) o de la nanofase híbrida (GO-LI), obtenidas en un solo ciclo de extrusión y en las mismas condiciones de proceso.

En la Figura 4.34, se muestra la variación de los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdida con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA preparados con alta SME y distintos contenidos de GO.

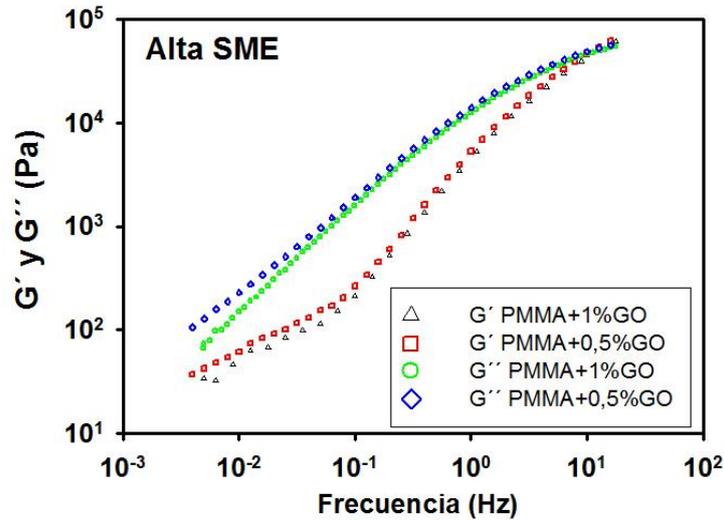


Figura 4.34. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase.

Como se puede comprobar, los valores de estas curvas son muy similares aunque se puede apreciar como las propiedades de las muestras que contienen un 0,5% en peso son ligeramente superiores. En cuanto a los valores de viscosidad compleja (Figura 4.35), no se observan cambios significativos con los distintos contenidos de la nanofase pura (GO).

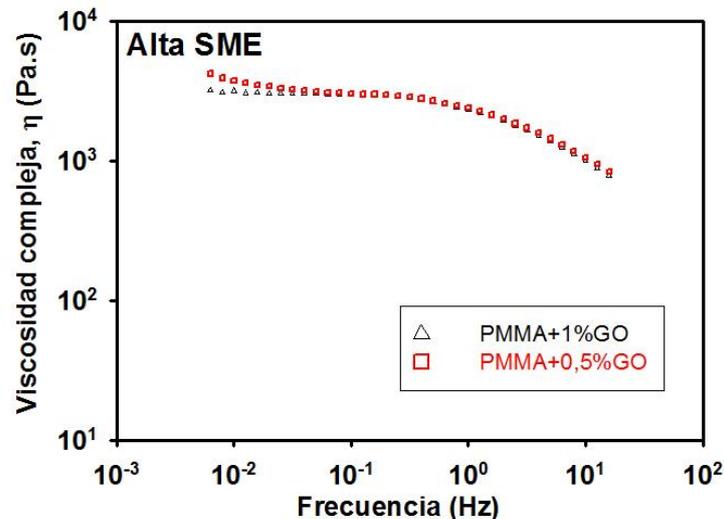


Figura 4.35. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase.

En los nanocomposites modificados con la nanofase híbrida (GO-LI), tampoco se aprecian diferencias significativas en la variación de los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdida con la frecuencia (Figura 4.36), para las muestras preparadas con alta SME y distintos contenidos de GO, aunque en este caso las curvas de mayor valor corresponden al nanocomposite preparado con un 1% de nanofase híbrida (GO-LI).

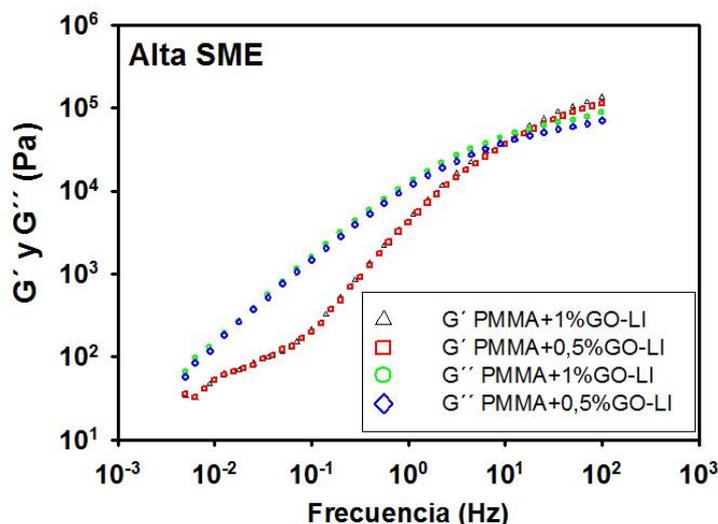


Figura 4.36. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase.

Cuando se comparan los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.37) en estas muestras, se observa como estos son ligeramente inferiores en la muestra preparada con un 0,5% de la nanofase híbrida (GO-LI).

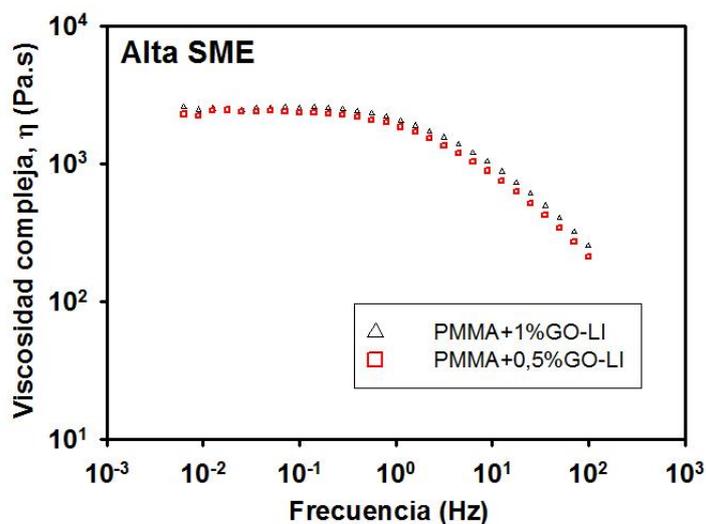


Figura 4.37. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con alta SME, en función del contenido de nanofase.

Para concluir, cabe destacar que en estos mismos nanocomposites modificados con la nanofase híbrida (GO-LI), pero preparados con baja SME, sí que se aprecian mayores diferencias en la variación de los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdida con la frecuencia (Figura 4.38). Las muestras que contienen un 0,5% en peso de la nanofase híbrida tiene propiedades viscoelásticas ligeramente superiores.

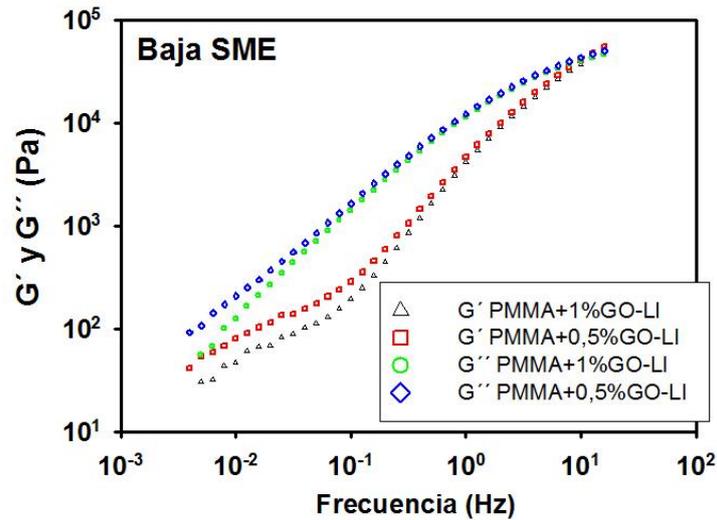


Figura 4.38. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la frecuencia en los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con baja SME, en función del contenido de nanofase.

Cuando se comparan los valores de la viscosidad compleja (Figura 4.39) en estas muestras, se observa como son inferiores en la muestra preparada con un 1% de la nanofase híbrida (GO-LI) para valores bajos de frecuencia y como estos valores de viscosidad se igualan conforme aumenta la frecuencia, independientemente del contenido de nanofase añadida.

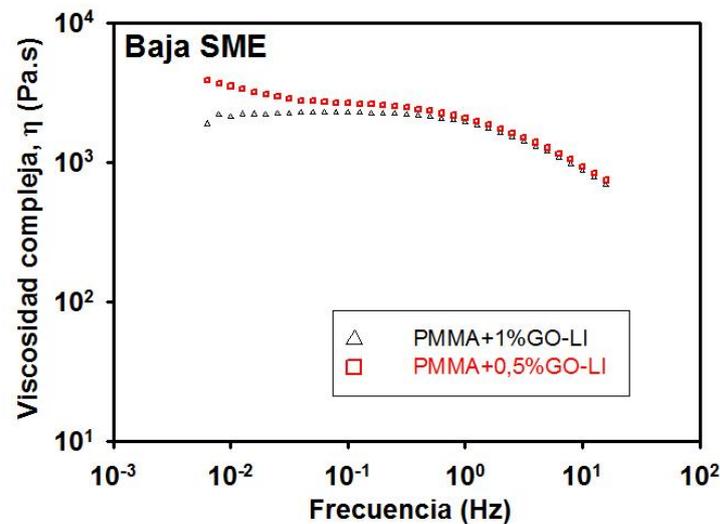


Figura 4.39. Variación de la viscosidad compleja (η) con la frecuencia en las muestras de los nanocomposites de PMMA+ GO-LI obtenidos con baja SME, en función del contenido de nanofase.

5. Conclusiones

1. Se han obtenido mediante mezcla y micro-extrusión muestras de PMMA puro y de nuevos nanocomposites de PMMA utilizando como nanorrefuerzos bien óxido de grafeno puro (GO) u óxido de grafeno modificado con líquido iónico (GO-LI). Estas muestras se han procesado bien en un ciclo o en tres ciclos de extrusión consecutivos.
2. La caracterización de los nuevos nanocomposites pone de manifiesto como la modificación del óxido de grafeno con el líquido iónico, produce una distribución más uniforme de las nanofases y un menor tamaño de las mismas en las muestras reprocesadas (tres ciclos), independientemente del valor alto o bajo de SME.
3. En la caracterización de los nanocomposites mediante espectroscopía infrarroja, se ha encontrado que cuando el nanocomposite que contiene la nanofase híbrida (PMMA+1%GO-LI) preparado con alta SME se obtiene tras tres ciclos de extrusión consecutivos, presenta degradación térmica con eliminación de grupos funcionales y formación de dobles enlaces C=C.
4. Las propiedades térmicas de los nuevos nanocomposites son similares a las del polímero puro. Las propiedades dinámico-mecánicas de los nanocomposites obtenidos en un solo ciclo de extrusión apenas presentan diferencias en la rigidez. La mayor variación de las propiedades dinámico-mecánicas se observa en los materiales procesados en tres ciclos consecutivos de extrusión, obteniendo un aumento importante en los módulos de almacenamiento y de pérdida. Los mayores incrementos, tanto en el módulo de almacenamiento (E') como en el módulo de pérdida (E''), se producen en las muestras preparadas con la nanofase híbrida, cuando el nanocomposite se procesa con baja SME.
5. El estudio del comportamiento reológico pone de manifiesto la influencia del número de ciclos utilizados en el procesado de las muestras, comprobándose que mientras que para un solo ciclo no se alcanza la concentración de percolación, en el caso del nanocomposite PMMA+1%GO (A-SME) procesado en tres ciclos, sus propiedades se encuentran por encima de las demás muestras, posiblemente debido a que se alcanza la concentración de percolación.
6. Tanto el PMMA puro como el nanocomposite que contiene la nanofase híbrida preparado con alta SME, PMMA+1%GO-LI (A-SME) sufren una disminución de sus propiedades viscoelásticas posiblemente debido a un acortamiento de las cadenas que sufre el polímero, tras realizar tres ciclos de extrusión consecutivos en las condiciones más severas (alta SME).
7. En cuanto al efecto del contenido de las distintas nanofases (GO y GO-LI) sobre las propiedades reológicas de los nanocomposites obtenidos, señalar que apenas se observan diferencias en los módulos de almacenamiento y de pérdida ni en los valores de la viscosidad compleja.

6. Bibliografía

1. Das, P., *Developing an unsupervised classification algorithm for characterization of steel properties*. International Journal of Quality & Reliability Management, 2012. **29**(4): p. 368-383.
2. Lee, J.H., et al., *Cryomilling application of graphene to improve material properties of graphene/chitosan nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2013. **45**(1): p. 682-687.
3. Moldovan, M., et al., *Synthesis, morpho-structural properties and antibacterial effect of silicate-based composites containing graphene oxide/hydroxyapatite*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **217**: p. 48-53.
4. Xie, H., et al., *Graphene for the development of the next-generation of biocomposites for dental and medical applications*. Dental Materials, 2017. **33**(7): p. 765-774.
5. Nasution, H., et al., *Pressure transmission area and maximum pressure transmission of different thermoplastic resin denture base materials under impact load*. Journal of Prosthodontic Research, 2018. **62**(1): p. 44-49.
6. Ali, U., K.J.B. Abd Karim y N.A. Buang, *A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)*. Polymer Reviews, 2015. **55**(4): p. 678-705.
7. Higgs, W.A.J., et al., *Comparison of the material properties of PMMA and glass-ionomer based cements for use in orthopaedic surgery*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2001. **12**(5): p. 453-460.
8. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(9): p. 1189-1224.
9. Tjong, S.C., *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2006. **53**(3-4): p. 73-197.
10. Chen, W.J., et al., *Effects of carbon nanofillers on enhancement of polymer composites*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(7).
11. Grady, B.P., *Effects of carbon nanotubes on polymer physics*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2012. **50**(9): p. 591-623.
12. Greil, P., *Perspectives of Nano-Carbon Based Engineering Materials*. Advanced Engineering Materials, 2015. **17**(2): p. 124-137.
13. Idumah, C.I. y A. Hassan, *Emerging trends in graphene carbon based polymer nanocomposites and applications*. Reviews in Chemical Engineering, 2016. **32**(2): p. 223-264.
14. 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.
15. 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.
16. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2010. **35**(3): p. 357-401.
17. Szeluga, U., B. Kumanek y B. Trzebicka, *Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2015. **73**: p. 204-231.
18. Ahmad, H., M.Z. Fan y D. Hui, *Graphene oxide incorporated functional materials: A review*. Composites Part B-Engineering, 2018. **145**: p. 270-280.
19. Du, J y H.-M. Cheng, *The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. **213**(10-11): p. 1060-1077.
20. Huang, X., et al., *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 666-686.
21. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2010. **35**(11): p. 1350-1375.

22. Mittal, V y 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.
23. Papageorgiou, D.G., I.A. Kinloch y R.J. Young, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2017. **90**(Supplement C): p. 75-127.
24. 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.
25. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**(7100): p. 282-286.
26. Verdejo, R., et al., *Graphene filled polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3301-3310.
27. Cui, G., et al., *A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings*. Chemical Engineering Journal, 2019. **373**: p. 104-121.
28. Silva, M., N.M. Alves y M.C. Paiva, *Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications*. Polymers for Advanced Technologies, 2018. **29**(2): p. 687-700.
29. Kharissova, O.V., B.I. Kharisov y C.M. Oliva González, *Carbon-Carbon Allotropic Hybrids and Composites: Synthesis, Properties, And Applications*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. **58**(10): p. 3921-3948.
30. Hu, Y., et al., *Carbon nanostructures for advanced composites*. Reports on Progress in Physics, 2006. **69**(6): p. 1847-1895.
31. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
32. Geim, A.K., *Graphene: Status and Prospects*. Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
33. Geim, A.K y K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
34. Park, S y R.S. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology, 2009. **4**(4): p. 217-224.
35. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(8): p. 1178-1271.
36. Young, R.J., et al., *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(12): p. 1459-1476.
37. Khair, N., R. Islam y H. Shahariar, *Carbon-based electronic textiles: materials, fabrication processes and applications*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(14): p. 10079-10101.
38. Li, Z., W. Zhang y F. Xing, *Graphene Optical Biosensors*. Int J Mol Sci, 2019. **20**(10).
39. Hansora, D.P., N.G. Shimpi y S. Mishra, *Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis, Properties, and Applications*. JOM, 2015. **67**(12): p. 2855-2868.
40. Hummers, W.S y R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
41. Li, D., et al., *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(2): p. 101-105.
42. Liang, Y.Y., et al., *Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions*. Advanced Materials, 2009. **21**(17): p. 1679-+.
43. Villar-Rodil, S., et al., *Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(22): p. 3591-3593.
44. Gong, L., et al., *Interfacial Stress Transfer in a Graphene Monolayer Nanocomposite*. Advanced Materials, 2010. **22**(24): p. 2694-+.
45. Chua, C.K y M. Pumera, *Covalent chemistry on graphene*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(8): p. 3222-3233.

46. Chua, C.K., Z. Sofer y M. Pumera, *Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition*. Chemistry-a European Journal, 2012. **18**(42): p. 13453-13459.
47. Haubner, K., et al., *The Route to Functional Graphene Oxide*. Chemphyschem, 2010. **11**(10): p. 2131-2139.
48. Parades, J.I., et al., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir, 2008. **24**(19): p. 10560-10564.
49. 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.
50. Suk, J.W., et al., *Mechanical Properties of Mono layer Graphene Oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(11): p. 6557-6564.
51. Mahanta, N.K., A.R. Abramson, and IEEE, *Thermal Conductivity of Graphene and Graphene Oxide Nanoplatelets*, in *2012 13th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*. 2012. p. 1-6.
52. Gao, W., et al., *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*. Nature Chemistry, 2009. **1**(5): p. 403-408.
53. Gomez-Navarro, C., et al., *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano Letters, 2007. **7**(11): p. 3499-3503.
54. Torimoto, T., et al., *New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*. Advanced Materials, 2010. **22**(11): p. 1196-1221.
55. Plechkova, N.V y K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(1): p. 123-150.
56. Ramesh, S., C.W. Liew y K. Ramesh, *Evaluation and investigation on the effect of ionic liquid onto PMMA-PVC gel polymer blend electrolytes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(10): p. 2132-2138.
57. Shamsuri, A.A y 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.
58. Lins, L.C., et al., *Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA)*. RSC Advances, 2015. **5**(73): p. 59082-59092.
59. Livi, S., et al., *Ionic liquids-lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends*. RSC Advances, 2015. **5**(3): p. 1989-1998.
60. Stefanescu, C., W.H. Daly y Negulescu, II, *Biocomposite films prepared from ionic liquid solutions of chitosan and cellulose*. Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(1): p. 435-443.
61. Lins, L.C., et al., *Structural dependence of cations and anions to building the polar phase of PVDF*. European Polymer Journal, 2018. **107**: p. 236-248.
62. Yang, J., et al., *Understanding of Versatile and Tunable Nanostructuring of Ionic Liquids on Fluorinated Copolymer*. Macromolecules, 2015. **48**(13): p. 4581-4590.
63. Soares, B.G., et al., *Dual-role of phosphonium - Based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness*. European Polymer Journal, 2016. **84**: p. 77-88.
64. Lins, L.C., et al., *Ionic Liquid as Surfactant Agent of Hydrotalcite: Influence on the Final Properties of Polycaprolactone Matrix*. Polymers, 2018. **10**(1).
65. Rahman, M y C.S. Brazel, *Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride)*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(12): p. 3371-3382.
66. Sankri, A., et al., *Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid*. Carbohydrate Polymers, 2010. **82**(2): p. 256-263.
67. Scott, M.P., et al., *Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate)*. Chemical Communications, 2002(13): p. 1370-1371.

68. Scott, M.P., M. Rahman y C.S. Brazel, *Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA*. European Polymer Journal, 2003. **39**(10): p. 1947-1953.
69. Fukushima, T., et al., *Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes*. Science, 2003. **300**(5628): p. 2072-2074.
70. Choi, S.U.S., *Nanofluids: From Vision to Reality Through Research*. Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme, 2009. **131**(3).
71. Livi, S., et al., *Polymers and Ionic Liquids: A Successful Wedding*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015. **216**(4): p. 359-368.
72. Ramanathan, T., et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(6): p. 327-331.
73. Chen, W.F y L.F. Yan, *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure*. Nanoscale, 2010. **2**(4): p. 559-563.
74. Geng, Y., S.J. Wang y J.-K. Kim, *Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**(2): p. 592-598.
75. Hummers Jr, W.S y R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339.
76. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
77. 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.
78. 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.
79. Fang, D., et al., *Effects of ionic liquids and thermal annealing on the rheological behavior and electrical properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites*. Polymer, 2018. **148**: p. 68-78.
80. Sanes, J., et al., *Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives*. Tribology International, 2017. **116**: p. 371-382.
81. Abbasi, H., M. Antunes y J.I. Velasco, *Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding*. Progress in Materials Science, 2019. **103**: p. 319-373.
82. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(11): p. 1350-1375.
83. Lee, H.B., et al., *Preparation and Characterization of Poly(ethylene oxide)/Graphene Nanocomposites from an Aqueous Medium*. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2010. **49**(4): p. 802-809.
84. Mahmoud, W.E., *Morphology and physical properties of poly(ethylene oxide) loaded graphene nanocomposites prepared by two different techniques*. European Polymer Journal, 2011. **47**(8): p. 1534-1540.
85. Cano, M., et al., *Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains*. Carbon, 2013. **52**: p. 363-371.
86. Javier Salavagione, H., G. Martinez y M.A. Gomez, *Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(28): p. 5027-5032.
87. 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.
88. Fang, M., et al., *Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(10): p. 1982-1992.

89. Cai, D., et al., *High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(6): p. 702-707.
90. Wang, X., et al., *In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(12): p. 4222-4227.
91. Goncalves, G., et al., *Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(44): p. 9927-9934.
92. Yan, J.L., et al., *Study on Amino-functionalized Graphene Oxide/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites*. Chemistry Letters, 2012. **41**(7): p. 683-685.
93. Yang, J.T., et al., *Self-assembly between graphene sheets and cationic poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles: preparation and characterization of PMMA/graphene composites*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(1).
94. Kuila, T., et al., *Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(11): p. 1856-1861.
95. 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.
96. Pramoda, K.P., et al., *Covalent Bonded Polymer-Graphene Nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2010. **48**(19): p. 4262-4267.
97. Yang, S.-Y., et al., *Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites*. Carbon, 2011. **49**(3): p. 793-803.
98. 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.
99. 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.
100. Liu, L., et al., *The poly(urethane-ionic liquid)/multi-walled carbon nanotubes composites*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(12): p. 1697-1703.
101. 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.
102. 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).
103. Wang, J., et al., *Graphene and graphene derivatives toughening polymers: Toward high toughness and strength*. Chemical Engineering Journal, 2019. **370**: p. 831-854.
104. 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.
105. 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.
106. Zhao, X., et al., *Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites*. Macromolecules, 2010. **43**(5): p. 2357-2363.
107. Kalaitzidou, K., H. Fukushima y 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.
108. 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.
109. 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.

110. Du, X.S., M. Xiao e 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.
111. Kim, H., Y. Miura y C.W. Macosko, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(11): p. 3441-3450.
112. 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.
113. Leroux, F y J.P. Besse, *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3507-3515.
114. 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.
115. 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.
116. Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier y B. Vergnes, *Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene - Organoclay Nanocomposites*. International Polymer Processing, 2012. **27**(5): p. 517-526.
117. Domenech, T., E. Peuvrel-Disdier y 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.
118. Godavarti, S y M.V. Karwe, *Determination of specific mechanical energy distribution on a twin-screw extruder*. Journal of Agricultural Engineering Research, 1997. **67**(4): p. 277-287.
119. Gropper, M., C.L. Moraru y J.L. Kokini, *Effect of specific mechanical energy on properties of extruded protein-starch mixtures*. Cereal Chemistry, 2002. **79**(3): p. 429-433.
120. 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.
121. Lertwimolnun, W y 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.
122. Lertwimolnun, W y 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.
123. Mittal, V., *Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. **299**(8): p. 906-931.
124. Mohamed, A.A., et al., *Specific Mechanical Energy and Thermal Degradation of Poly(lactic acid) and Poly(caprolactone)/Date Pits Composites*. International Journal of Polymer Science, 2018.
125. 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.
126. Villmow, T., B. Kretschmar y P. Poetschke, *Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(14): p. 2045-2055.
127. Wang, S., et al., *Thermal Expansion of Graphene Composites*. Macromolecules, 2009. **42**(14): p. 5251-5255.
128. Bhattacharya, M., *Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers*. Materials (Basel), 2016. **9**(4).

129. Fang, M., et al., *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(38): p. 7098-7105.
130. Rittigstein, P y J.M. Torkelson, *Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(20): p. 2935-2943.
131. Cassu, S.N y M.I. Felisberti, *Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends*. Quimica Nova, 2005. **28**(2): p. 255-263.
132. Mederic, P., T. Aubry y 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.
133. Fang, D., et al., *Effects of ionic liquids and thermal annealing on the rheological behavior and electrical properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites*. Polymer, 2018. **148**: p. 68-78.
134. Sanes, J., et al., *PMMA nanocomposites with graphene oxide hybrid nanofillers*. Express Polymer Letters, 2019. **13**(10): p. 910-922.
135. 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.
136. Yoon, P.J., D.L. Hunter y D.R. Paul, *Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation*. Polymer, 2003. **44**(18): p. 5341-5354.
137. Holland, B.J y J.N. Hay, *The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*. Polymer, 2001. **42**(11): p. 4825-4835.